



UNIVERSIDADE FEDERERAL DE SERGIPE – UFS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA – CCET
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA AMBIENTAL – DEAM

**ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DO HORMÔNIO 17 α -ETINILESTRADIOL PELO
PROCESSO H₂O₂/UV-C**

Jorge Leonardo Fontes Santos

São Cristóvão (SE)

2019



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE – UFS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA – CCET
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA AMBIENTAL – DEAM

**ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DO HORMÔNIO 17 α -ETINILESTRADIOL PELO
PROCESSO H₂O₂/UV-C**

Trabalho final apresentado ao Departamento de Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Sergipe, como parte integrante dos requisitos para obtenção de título de Bacharel em Engenharia Ambiental e Sanitária.

Orientador

Jorge Leonardo Fontes Santos

São Cristóvão (SE)

2019

DEDICATÓRIA

A Deus, meu apoio e fortaleza. Aos meus pais, Denise e Jorge. Aos meus irmãos, e demais familiares. À minha madrinha Acácia (*in memoriam*). E a todos que me incentivam.

AGRADECIMENTOS

A Deus pelo dom da vida; por nunca me deixar faltar o necessário e por me ter dado a sua Mãe, Maria, como mãe.

À minha mãe, uma verdadeira facilitadora de minha vida.

Ao meu pai, que tanto se alegra com as minhas vitórias.

À minha família como um todo, para não correr o risco de esquecer alguém.

A todos os professores que me transmitiram conhecimento ao longo da vida. Desde a primeira (Valdenice), passando pelo mais marcante (José Ferro), até os atuais: os professores do DEAM.

Ao professor Bruno Souza pela disponibilidade e paciência, ao ser o meu orientador neste trabalho.

A Lukas, Laiane, Alan, Hiago e ao professor Marcelo, pela receptividade no Laboratório de Análise de Compostos Orgânicos Poluentes, e pela disponibilidade de cada um em ajudar.

À Luana Silveira e Francisco Prado, os quais tornaram as longas horas nos laboratórios mais agradáveis e que foram fundamentais na concretização deste trabalho.

A todos que direta e indiretamente contribuiriam para a realização desta pesquisa.

RESUMO

Desreguladores endócrinos, como o 17α -etinilestradiol (EE2), são compostos químicos que interferem no sistema endócrino dos seres vivos causando alterações nas funções fisiológicas naturais. Em particular, o EE2 é um hormônio sintético muito utilizado em tratamentos anticoncepcionais e de reposição hormonal aplicados em mulheres. A sua presença em águas naturais tem sido identificada com certa frequência em estudos nas últimas décadas, e a tendência é aumentar, uma vez que as estações convencionais de tratamento de água e de esgoto são incapazes de eliminar tal composto dissolvido em água. Alertas têm sido feitos por especialistas acerca da crescente exposição dos corpos hídricos a esses compostos. Assim, com o intuito de apresentar um tratamento alternativo, este estudo avaliou a eficiência de degradação do hormônio 17α -etinilestradiol em matriz aquosa pelos processos $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$ ($\lambda = 254 \text{ nm}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 25,9; 51,8; 77,7 \text{ mg/L}$), fotólise ($\lambda = 254 \text{ nm}$) e peroxidação química ($[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 25 \text{ mg/L}$). Os resultados concluíram que o sistema combinado $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$ mostrou ser o mais adequado para a degradação do hormônio alvo em comparação com a utilização dos tratamentos isolados de irradiação e peroxidação. A completa remoção do 17α -etinilestradiol pelo processo combinado deu-se aos 60 minutos de reação, em que houve o consumo de uma concentração de H_2O_2 igual a $68,86 \text{ mg/L}$ e uma energia nominal por unidade de volume de $6,67 \text{ kW.h/m}^3$. A fotólise proporcionou uma redução de $28,02\%$ da concentração de partida do contaminante após 60 minutos de irradiação e a peroxidação mostrou-se ineficiente para a degradação do hormônio. Os dados de degradação puderam ser ajustados a um modelo cinético de pseudo-primeira ordem que revelaram a seguinte ordem de velocidade de degradação para os tratamentos propostos: $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$ ($[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 77,7 \text{ mg/L}$) > $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$ ($[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 51,8 \text{ mg/L}$) > $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$ ($[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 25,9 \text{ mg/L}$) > Fotólise. Infelizmente não foi possível realizar a identificação dos subprodutos de degradação e, conseqüentemente, isso inviabilizou a proposição das prováveis rotas de degradação para os tratamentos estudados.

Palavras-chave: contaminantes emergentes; processos oxidativos avançados; fotólise; peroxidação.

ABSTRACT

Endocrine disruptors, such as 17 α -ethynylestradiol (EE2), are chemical compounds that affect with the endocrine system of living beings causing changes in the natural physiological functions. In particular, EE2 is a synthetic hormone widely used as contraceptive and hormone replacement therapy for women. This hormone has been often identified in natural waters as reported in several studies in the last decades, and the tendency is to increase, since the conventional stations of treatment of water and of sewage are not able to eliminate such compound dissolved in water, and for this reason warnings have been made by experts about the increasing exposure of water bodies to these compounds. There, this study evaluated the degradation efficiency of the 17 α -ethynylestradiol hormone in aqueous matrix by H₂O₂/UV-C (λ = 254 nm, [H₂O₂]₀ = 25,9; 51,8; 77,7 mg/L), photolysis (λ = 254 nm) and chemical peroxidation ([H₂O₂]₀ = 25 mg/L) in order to show an alternative treatment aiming to reduce the amount of this hormone in water. The results concluded that the combined H₂O₂/UV-C system was the most efficient the degradation of the target hormone in comparison to the use of isolated irradiation and peroxidation treatments. The complete removal of 17 α -ethynylestradiol using H₂O₂/UV-C system started at 60 minutes of reaction consuming a H₂O₂ concentration equal to 68,86 mg/L with an energy of approximately 6,67 kW.h/m³. Photolysis provided a 28,02% reduction of the starting contaminant of the concentration after 60 minutes of irradiation and the peroxidation was considered weakly efficient for the degradation of the hormone. The degradation data was adjusted to a kinetic model of pseudo-first order, revealing the following order of degradation rate for the proposed treatments: H₂O₂/UV-C ([H₂O₂]₀ = 77,7 mg/L) > H₂O₂/UV-C ([H₂O₂]₀ = 51,8 mg/L) > H₂O₂/UV-C ([H₂O₂]₀ = 25,9 mg/L) > Photolysis. Unfortunately, the identification of by products from the degradation processes was not able to be performed, consequently affecting the determination of the probable degradation routes for the 17 α -ethynylestradiol.

Keywords: emerging contaminants; advanced oxidative processes; photolysis; peroxidation.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1 – Ilustração da atuação da desregulação endócrina: (a) resposta natural; (b) efeito agonista; (c) efeito antagonista. | 19 |
| Figura 2 - Estrutura básica dos esteroides. | 20 |
| Figura 3 - Principais vias de entrada de hormônios sexuais esteroides nos compartimentos ambientais. | 21 |
| Figura 4 - Estrutura química do 17 α -etinilestradiol. | 23 |
| Figura 5 - Efeitos adversos em peixes por EE2 em águas superficiais. | 24 |
| Figura 6 – Aparato experimental. (A) Fotorreator e tampa acoplada ao tubo de quartzo contendo a lâmpada de UV-C. (B) Foto-reator em funcionamento sobre o agitador magnético. | 31 |
| Figura 7 - Representação genérica da reação de silanização através da formação de produto derivado acrescido de um grupo trimetilsilil. | 34 |
| Figura 8 - Resposta cromatográfica (CG-EM) do hormônio 17 α -etinilestradiol (EE2) e do padrão interno (5 α -colestano). | 36 |
| Figura 9 - Comparação dos picos cromatográficos das amostras submetidas à fotólise, referentes aos tempos de 0 (linha preta), 25 (linha rosa) e 60 minutos (linha azul). | 37 |
| Figura 10 - Decaimento da concentração do EE2 ao longo do processo de fotólise. | 38 |
| Figura 11 - Perfil cinético de pseudo-primeira ordem para a degradação do hormônio EE2 submetido ao processo de fotólise. Condição de radiação UV-C ($\lambda = 254$ nm): Potência nominal = 10 W. | 39 |
| Figura 12 - Consumo de peróxido de hidrogênio no processo de peroxidação química. | 40 |
| Figura 13 - Comparação dos picos de 0 minuto (linha preta), 60 minutos (linha rosa) e 120 minutos (linha azul) de EE2 submetidos ao processo H ₂ O ₂ /UV-C ([H ₂ O ₂] ₀ = 25,9 mg/L). | 41 |
| Figura 14 - Comparação dos picos de 0 minuto (linha preta), 60 minutos (linha rosa) e 120 minutos (linha azul) de EE2 submetidos ao processo H ₂ O ₂ /UV-C ([H ₂ O ₂] ₀ = 51,8 mg/L). | 41 |
| Figura 15 - Comparação dos picos de 0 minuto (linha preta), 60 minutos (linha rosa) e 120 minutos (linha azul) de EE2 submetidos ao processo H ₂ O ₂ /UV-C ([H ₂ O ₂] ₀ = 77,7 mg/L). | 41 |
| Figura 16 - Porcentagem de remoção do EE2 para diferentes concentrações iniciais de peróxido de hidrogênio: ● 25,9 mg/L, ■ 51,8 mg/L e ▲ 77,7 mg/L. | 43 |
| Figura 17 - Porcentagem de consumo de peróxido de hidrogênio para diferentes concentrações iniciais: ● 25,9 mg/L, ■ 51,8 mg/L e ▲ 77,7 mg/L. | 44 |
| Figura 18 - Perfil cinético de pseudo-primeira ordem para os dados de consumo de H ₂ O ₂ para as concentrações de partida de ● 25,9 mg/L, ■ 51,8 mg/L e ▲ 77,7 mg/L de H ₂ O ₂ | 45 |

Figura 19 - Perfil cinético de pseudo-primeira ordem para os dados de degradação do hormônio EE2 para as concentrações de partida ● 25,9 mg/L, ■ 51,8 mg/L e ▲ 77,7 mg/L de H₂O₂....45

LISTA DE QUADROS E TABELAS

| | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 1 - Valores diários (μg) excretados de estrogênios por pessoa..... | 22 |
| Tabela 2 - Características de alguns estrogênios. | 22 |
| Tabela 3 - Concentração de EE2 em efluente bruto e tratado. | 26 |
| Tabela 4 - Potencial de oxidação de espécies químicas. | 26 |
| Quadro 1 - POAs avaliados para tratamento de água e esgoto..... | 29 |
| Quadro 2 - Parâmetros e valores utilizados na determinação do EE2 por CG-EM..... | 36 |
| Tabela 5 - Parâmetros cinéticos dos dados de consumo de H_2O_2 e de degradação do 17α - etinilestradiol no processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$ ($\lambda = 254 \text{ nm}$)..... | 46 |

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

| | |
|---------------|----------------------------------------------------------|
| ANA | Agência Nacional de Águas |
| BSTFA | N, O-Bistrifluoroacetamida |
| CG | Cromatografia Gasosa |
| CG-EM | Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas |
| CGL | Cromatografia Gás-Líquido |
| CGS | Cromatografia Gás-Sólido |
| CLAE | Cromatografia Líquida de Alta Eficiência |
| CONAMA | Conselho Nacional do Meio Ambiente |
| DCM | Diclorometano |
| DE | Desreguladores Endócrinos |
| E1 | Estrona |
| E2 | 17 β -estradiol |
| EE2 | 17 α -etinilestradiol |
| E3 | Estriol |
| ELL | Extração Líquido-Líquido |
| ETE | Estação de Tratamento de Efluente |
| LABAM | Laboratório de Biotecnologia Ambiental |
| LATAM | Laboratório de Tecnologias Ambientais |
| LCP | Laboratório de Análise de Compostos Orgânicos Poluentes |
| NUPEG | Núcleo de Petróleo e Gás |
| PI | Padrão Interno |
| POA | Processos Oxidativos Avançados |
| SNIS | Sistema Nacional de Informação sobre Saneamento |
| UFS | Universidade Federal de Sergipe |
| US EPA | Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos |
| UV | Ultravioleta |
| VTG | Vitelogenina |

SUMÁRIO

| | | |
|----------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 1 | INTRODUÇÃO..... | 13 |
| 2 | OBJETIVOS..... | 15 |
| 2.1 | Objetivo geral | 15 |
| 2.2 | Objetivos específicos | 15 |
| 3 | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 16 |
| 3.1 | Poluição aquática | 16 |
| 3.2 | Poluentes emergentes..... | 17 |
| 3.3 | Sistema endócrino e desreguladores endócrinos..... | 18 |
| 3.4 | Estrógenos naturais e sintéticos | 19 |
| 3.5 | 17α-etinilestradiol | 22 |
| <i>3.5.1</i> | <i>Efeitos adversos provocados pelo 17α-etinilestradiol em diferentes espécies</i> | <i>23</i> |
| <i>3.5.2</i> | <i>Ocorrência de EE2 em efluentes e taxa de remoção nas ETE.....</i> | <i>25</i> |
| 3.6 | Processos oxidativos avançados (POA) | 26 |
| <i>3.6.1</i> | <i>H₂O₂/UV-C.....</i> | <i>28</i> |
| 4 | MATERIAIS E MÉTODOS | 30 |
| 4.1 | Materiais e reagentes | 30 |
| 4.2 | Equipamentos utilizados | 30 |
| 4.3 | Instalação experimental..... | 31 |
| 4.4 | Degradação da solução de ee2 em água destilada | 32 |
| 4.5 | Preparo das soluções padrão e curvas de calibração do 17α-etinilestradiol | 33 |
| 4.6 | Extração líquido-líquido..... | 33 |
| 4.7 | Concentração das amostras | 34 |
| 4.8 | Derivatização | 34 |
| 4.9 | Condições cromatográficas e de detecção | 35 |
| 5 | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 36 |
| 5.1 | Contribuição da aplicação dos tratamentos isolados..... | 36 |
| <i>5.1.1</i> | <i>Fotólise</i> | <i>36</i> |
| <i>5.1.1.1</i> | <i>Cromatogramas</i> | <i>36</i> |
| <i>5.1.1.2</i> | <i>Curva de degradação.....</i> | <i>37</i> |
| <i>5.1.1.3</i> | <i>Parâmetros Cinéticos</i> | <i>38</i> |
| <i>5.1.2</i> | <i>Peroxidação química</i> | <i>39</i> |
| <i>5.1.2.1</i> | <i>Curva de degradação.....</i> | <i>39</i> |

| | | |
|------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 5.1.2.2 | Parâmetros cinéticos | 40 |
| 5.2 | Contribuição da aplicação do tratamento UV/H₂O₂..... | 40 |
| 5.2.1 | <i>Cromatogramas</i> | 40 |
| 5.2.2 | <i>Curvas de degradação</i> | 42 |
| 5.2.3 | <i>Curvas de peróxido de hidrogênio residual.....</i> | 43 |
| 5.2.4 | <i>Parâmetros cinéticos</i> | 44 |
| 6 | CONCLUSÃO | 47 |
| | REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA | 48 |

1 INTRODUÇÃO

A contaminação de águas superficiais no meio ambiente pode ocorrer por diversas substâncias químicas que são lançadas nos corpos hídricos oriundas de indústrias, residências, aterros sanitários e agricultura, e por isso tem sido motivo de preocupação para o tratamento de água potável e águas residuais. Dentre os poluentes que veem despertando maiores preocupações ambientais estão os poluentes emergentes.

Os poluentes emergentes consistem em um amplo e crescente conjunto de substâncias antropogênicas e como produtos farmacêuticos, produtos químicos industriais, produtos de higiene pessoal, agrotóxicos, hormônios esteroides, príons, e toxinas excretadas por algas e cianobactérias. Estes poluentes podem ser encontrados em matrizes ambientais como esgoto, corpos receptores, sedimentos, lodos biológicos e até em águas de abastecimento humano em concentrações na ordem de $\mu\text{g/L}$ e ng/L . Um agravamento neste contexto é que estes compostos ainda que em concentrações muito baixas, são capazes de prejudicar diversos organismos vivos e afetar a saúde dos seres humanos e de animais (LUO *et al.*, 2014; SOUZA, 2011; BILA; DEZOTTI, 2007; RICHARDSON; TERNES, 2014).

Em particular os hormônios, tanto os naturais, produzidos nos organismos vivos, quanto os sintéticos, utilizados em tratamentos hormonais e como medicamentos em contraceptivos, possuem a característica de serem desreguladores do sistema endócrino. Entre os hormônios, pode-se destacar o 17α -etinilestradiol (EE2), desenvolvido para uso medicinal, com aplicação em terapias de reposição hormonal e métodos anticoncepcionais. Este composto é considerado altamente estrogênico e resistente à biodegradação, e geralmente mais estável em água do que os estrogênios naturais. Em consequência de sua presença no ambiente há relatos de efeitos adversos no processo de reprodução e no desenvolvimento de organismos (FERREIRA, 2008; SNYDER *et al.*, 1999; LIU; LIU, 2004 *apud* FERREIRA, 2008).

Uma das vias de lançamento mais comum desse tipo de composto na natureza ocorre quando os seres humanos, sob medicação, o excretam do próprio organismo através de fezes e urinas, acarretando deste modo na contaminação nos compartimentos ambientais por meio dos efluentes domésticos que atingem os corpos de água e o solo (ERICKSON, 2002 *apud* REIS FILHO; ARAÚJO; VIEIRA, 2006).

Em relação à degradação, as estações de tratamento de água potável e de esgotos domésticos e industriais, em seu formato convencional, se mostram ineficazes para degradar compostos emergentes como o EE2, uma vez que as mesmas não foram projetadas para tal

finalidade. Assim, técnicas específicas têm sido aplicadas com o intuito de elevar a eficiência de tratamento e melhorar a qualidade dos recursos hídricos.

Dentre as técnicas alternativas que podem ser aplicadas, os processos oxidativos avançados (POA) se destacam para complementar os tratamentos nas estações, pois, na fase aquosa, esses processos são capazes de promover a mineralização dos poluentes considerados recalcitrantes, convertendo os constituintes de um poluente orgânico em moléculas simples, como a H_2O e o CO_2 e compostos inorgânicos, relativamente inofensivos ao ser humano (PARSONS, 2005). Em particular, o processo H_2O_2 /UV-C envolve a geração do radical hidroxila ($HO\bullet$) através da fotólise da molécula de H_2O_2 pela radiação UV-C ($\lambda = 254\text{ nm}$) na fase aquosa, o qual será o responsável pela oxidação dos poluentes (PARSONS, 2005; TUHKANEN, 2005).

Neste contexto, este estudo, está inserido dentro de uma pesquisa maior, que visa avaliar o efeito da complexidade da matriz aquosa na degradação de hormônios pelo processo H_2O_2 /UV-C ($\lambda = 254\text{ nm}$). Especificamente, este trabalho tem como objetivo estudar os processos isolados de fotólise por radiação UV-C e de peroxidação química e o processo combinado de H_2O_2 /UV-C para a degradação do hormônio 17α -etinilestradiol em água destilada.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Estudar as condições ótimas de degradação do composto alvo 17α -etinilestradiol presente em água destilada através da técnica oxidativa avançada $H_2O_2/UV-C$ ($\lambda = 254$ nm).

2.2 Objetivos específicos

- Avaliar o efeito da degradação do composto alvo pelas contribuições isoladas da radiação UV-C (fotólise à 254 nm) e pelo peróxido de hidrogênio (peroxidação química).
- Avaliar parâmetros cinéticos de degradação do composto alvo e do consumo do peróxido de hidrogênio em função dos tratamentos propostos;
- Investigar as possíveis rotas de degradação do 17α -etinilestradiol, bem como averiguar os subprodutos formados.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Poluição aquática

Diariamente, milhões de litros de efluentes domésticos, industriais e resíduos agrícolas são lançados nas águas superficiais em diversos países do mundo. Em consequência disto, todos os anos os recursos hídricos absorvem o equivalente a massa de toda a população humana (cerca de sete bilhões de pessoas) na forma de poluição (ANA, 2013).

No Brasil, segundo o Sistema Nacional de Informação sobre Saneamento (SNIS), no ano de 2016, cerca de 50% da população não foi atendida com o serviço de esgotamento sanitário, e cerca de 26% do efluente doméstico coletado não recebeu nenhum tipo de tratamento (SNIS, 2018). Ou seja, uma boa parte da fonte de poluição ambiental ocorre devido a falta do saneamento básico no país.

O lançamento de efluentes domésticos e industriais em corpos hídricos e os escoamentos provenientes da agricultura estão associados à contaminação por excesso de nutrientes, principalmente nitrogênio e fósforo. Elevadas concentrações desses nutrientes contribuem para o processo de eutrofização artificial dos corpos de água, principalmente em ambientes lênticos como lagos e reservatórios. O excesso de nutrientes, associado a altas concentrações de matéria orgânica, tendem a provocar a diminuição do oxigênio dissolvido na água. Este fato é o principal causador de mortandade de peixes (CALIJURI; CUNHA, 2013).

As atividades de mineração também são fortes contribuintes para a poluição aquática. As águas de drenagem de minas tendem a ser poluídas por sais presentes na própria água subterrânea, por metais como chumbo, cobre, arsênio e zinco, provenientes das rochas, compostos de enxofre lixiviado das rochas, e mercúrio ou outros materiais utilizados nos processos de extração e beneficiamento (ANA, 2013).

Embora, fármacos, antissépticos, produtos de higiene pessoal, produtos de limpeza residencial, defensivos agrícolas, produtos veterinários, entre outros, tragam benefícios para o nosso dia a dia, e contribuam de forma significativa para a melhoria da qualidade de vida da população metropolitana, após serem utilizados podem atingir os recursos hídricos via esgoto sanitário tratado ou não, e como consequência apresentar um efeito negativo sobre a biota, seres humanos e animais. Dessa forma, esses compostos são denominados poluentes emergentes, de forma que pouco conhecimento tem sido observado acerca de seu impacto para a saúde e o meio ambiente (PIMENTEL, 2014).

Essas substâncias podem ser lançadas no meio ambiente através de medidas intencionais (aplicações de agrotóxicos), subprodutos industriais e agrícolas, despejos acidentais, vazamentos durante a fabricação ou armazenamento inadequado, ou ainda sob a forma de resíduos domiciliares (CARR; NEARY, 2008 *apud* ANA, 2013).

3.2 Poluentes emergentes

No que diz respeito a essa classe de poluentes foram identificados alguns termos utilizados como sinônimos, a exemplo de: poluentes emergentes (REIS FILHO; LUVIZOTTO-SANTOS; VIEIRA, 2007), contaminantes emergentes (FILIPPE *et al.*, 2018; SAUVÉ; DESROSIERS, 2014), micropoluentes emergentes (LUO *et al.*, 2014; SOUZA, 2011) e contaminantes de preocupações emergentes (SAUVÉ; DESROSIERS, 2014). Para efeito de padronização, no presente trabalho, o termo adotado para se referir a essa classe de poluentes foi “poluentes emergentes”.

Os poluentes emergentes podem ser definidos como substâncias químicas, de origem natural ou antrópica, e microrganismos, que normalmente não são controlados e/ou monitorados no meio ambiente, mas são potenciais causadores de efeitos ecológicos adversos e que necessitam de maiores conhecimentos sobre seus impactos, incluindo efeitos sobre a saúde humana (USGS, 2012 *apud* PIMENTEL 2014).

Segundo Sauvé e Desrosiers (2014) os poluentes emergentes não devem ser tratados rigorosamente como aqueles poluentes que surgiram recentemente. O entendimento dos poluentes emergentes deve abranger também àqueles compostos que já estão presentes há algum tempo no ambiente, mas somente despertaram preocupações recentemente (os quais podem receber a denominação de contaminantes de preocupações emergentes).

O termo “emergente”, utilizado para designar essa classe de poluentes, refere-se não necessariamente às descobertas recentes, mas à relevância ambiental em função de suas características peculiares, frequência de utilização e dos altos níveis de contaminação (REIS FILHO; LUVIZOTTO-SANTOS; VIEIRA, 2007).

Os poluentes emergentes consistem em um amplo e crescente conjunto de substâncias antropogênicas e naturais que abrangem quaisquer produtos farmacêuticos, produtos químicos industriais (corante, tintas, conservantes, aditivos alimentares, etc.), produtos de higiene pessoal, esteroides, agrotóxicos, além de outros produtos comerciais. Estes poluentes podem ser encontrados em matrizes ambientais como esgoto, corpos receptores, sedimentos, lodos biológicos e até em águas de abastecimento. Tais substâncias podem causar impactos diversos

ao meio ambiente, com destaque para a desregulação endócrina em organismos vivos (LUO *et al.*, 2014; SOUZA, 2011).

Esses poluentes podem ser encontrados nas matrizes aquosas em concentrações na ordem de $\mu\text{g/L}$ e ng/L (BILA; DEZOTTI, 2007). Em um estudo realizado com amostras de água superficial da região metropolitana da cidade de Campinas (SP), revelou a presença de paracetamol, cafeína, ácido acetilsalicílico, di-n-butilftalato, bisfenol A, 17β -estradiol e 17α -etinilestradiol nas faixas de concentração entre 0,005 até $41,7 \mu\text{g/L}$ (SODRÉ, 2007).

Além disso, esses compostos são capazes de prejudicar os organismos que tenham sido expostos, mesmo que as concentrações desses poluentes em ambientes aquáticos sejam baixas, de forma que podem gerar processos que afetam o sistema endócrino de animais e humanos. (BILA; DEZOTTI, 2007).

3.3 Sistema endócrino e desreguladores endócrinos

O sistema endócrino é composto de um grupo diverso de tecidos cuja função é produzir e liberar na corrente sanguínea substâncias conhecidas como hormônios, um termo derivado da palavra grega *hormaein*, que significa pôr em movimento. Nos organismos os hormônios geralmente são liberados em concentrações muito baixas e transportados aos seus locais de ação onde exercem efeitos reguladores sobre processos celulares, podendo atuar sobre células de órgãos específicos (órgão-alvo), ou sobre células amplamente distribuídas no corpo (JACOB, 1980).

Os hormônios influenciam importantes mecanismos regulatórios, de desenvolvimento, crescimento e homeostáticos (equilíbrio dos hormônios) como: a estrutura e função reprodutiva, a manutenção de níveis normais de glicose e íons no sangue, o controle do metabolismo geral do corpo, a pressão sanguínea, e outras funções glandulares, musculares e do sistema nervoso. As principais glândulas endócrinas incluem a hipófise, a tireoide, o pâncreas, a adrenal e as gônadas masculinas e femininas (testículos e ovários) (U.S. EPA, 1997).

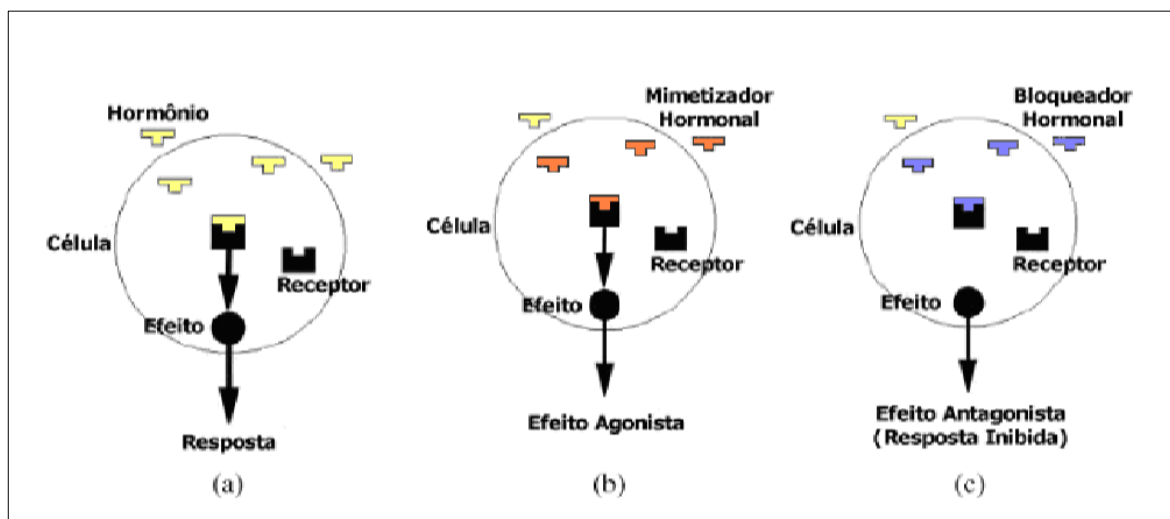
Aos agentes exógenos que interferem na síntese, secreção, transporte, ação ou eliminação de hormônios naturais nos organismos humano e de outros animais presentes no ambiente dá-se o nome de desreguladores endócrinos (U.S. EPA, 1997).

Os desreguladores endócrinos (DE) podem ter origem natural ou sintética e agem de forma a imitar ou bloquear a ação dos hormônios no organismo. Podem atuar intensificando ou inibindo a ação de determinado hormônio (U.S. EPA, 1997; GHISELLI; JARDIM, 2007).

Conforme Souza (2011) e Ghiselli e Jardim (2007), concentrações extremamente baixas de determinado hormônio são capazes de gerar um efeito, levando o receptor hormonal a produzir uma resposta natural (Figura 1A). No entanto, os receptores hormonais também podem se ligar a outros compostos químicos. Este fato serve para explicar o porquê de os DE, mesmo em concentrações muito baixas, serem capazes de gerar um efeito que produz uma resposta do organismo.

Os DE podem se ligar ao receptor hormonal e imitar um hormônio, caracterizando assim um efeito agonista (Figura 1B), como também podem se ligar ao receptor hormonal e bloquear a sua resposta, o que caracteriza o efeito antagonista (Figura 2C) (GHISELLI; JARDIM, 2007).

Figura 1 – Ilustração da atuação da desregulação endócrina: (a) resposta natural; (b) efeito agonista; (c) efeito antagonista.



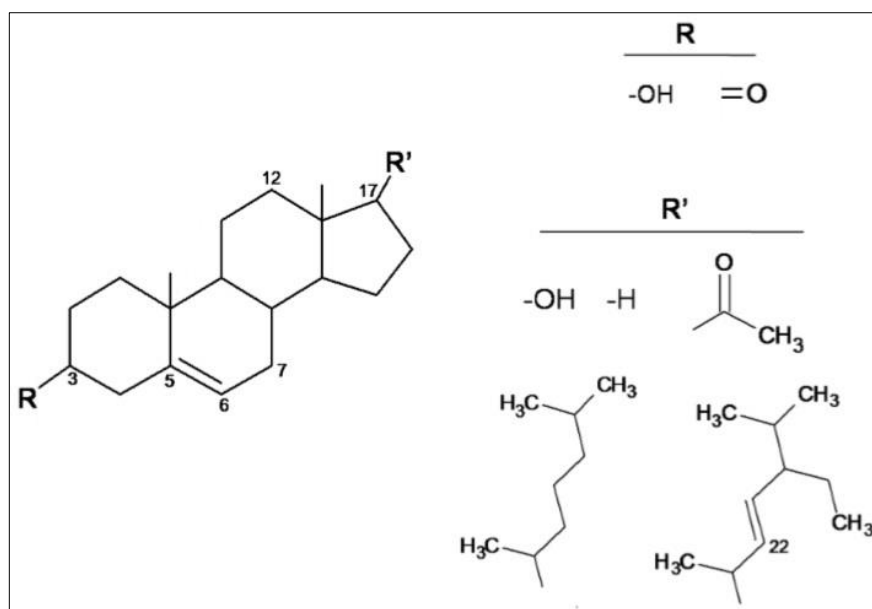
Fonte: Birkett e Lester (2003 *apud* Ghiselli, 2006).

Conforme Bila e Dezotti (2007) alguns efeitos têm sido associados à exposição de espécies animais e dos seres humanos a desreguladores endócrinos. Em animais já foi verificado a diminuição na eclosão de ovos de pássaros, peixes e tartarugas; a feminização de peixes machos; problemas no sistema reprodutivo em peixes, répteis, pássaros e mamíferos, além de alterações no sistema imunológico de mamíferos marinhos. Estes efeitos podem levar ao declínio de espécies, em algumas situações. Em seres humanos podem ser causados efeitos como a redução da quantidade de espermatozoides, o aumento da incidência de câncer de mama, de testículo e de próstata e, a endometriose.

3.4 Estrógenos naturais e sintéticos

Os hormônios sexuais (esteroides) são compostos biologicamente ativos sintetizados a partir do colesterol e podem ser classificados em três grupos principais: hormônios sexuais femininos, ou estrógenos; hormônios sexuais masculinos, ou andrógenos e, hormônios da gravidez, ou progestinas. Possuem em comum uma estrutura constituída de três anéis hexagonais e um anel pentagonal, conforme pode ser observado na Figura 2. Os estrógenos (ou estrógenos) são caracterizados por seu anel fenólico, o qual possui um grupamento hidroxila responsável pela atividade biológica, ou seja, pela atividade estrogênica (SOLOMONS; FRYHLE, 2002; FERREIRA, 2008).

Figura 2 - Estrutura básica dos esteroides.



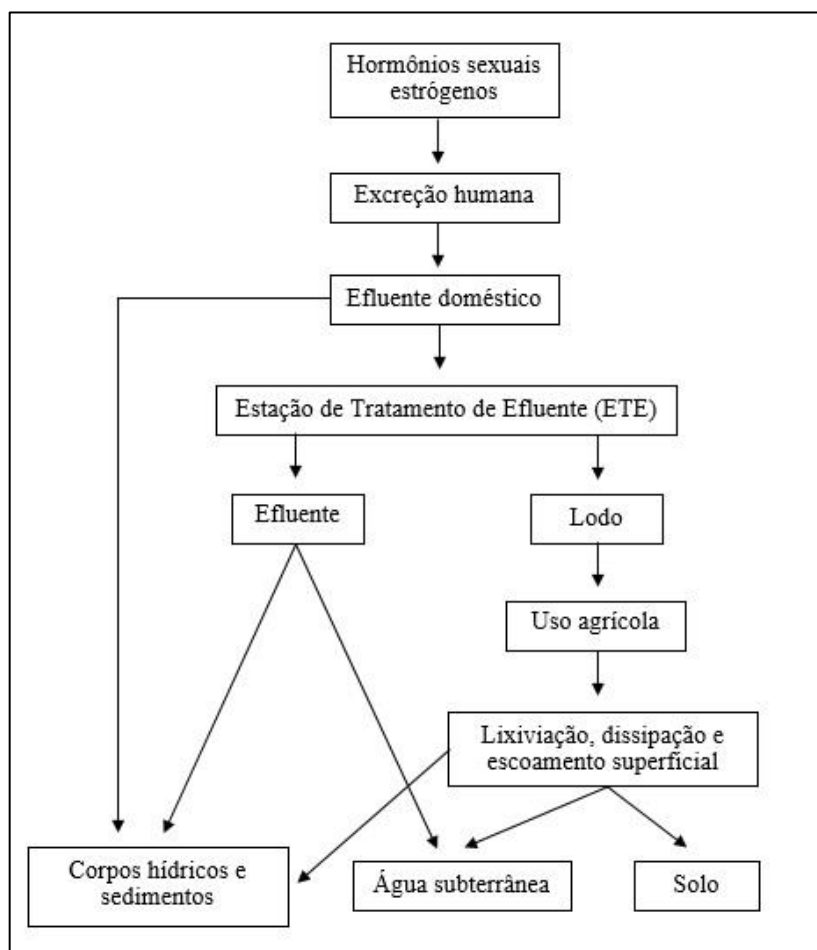
Fonte: Pusch (2016).

Dentro do grupo dos estrógenos pode-se destacar os estrógenos naturais 17β -estradiol (E2), estriol (E3) e estrona (E1) e o estrógeno sintético 17α -etinilestradiol (EE2) como aqueles que despertam maior preocupação devido às quantidades que são introduzidas continuamente no meio ambiente, e à sua potência. Em comparação com outros desreguladores endócrinos, os estrógenos possuem uma maior capacidade de causar alterações endócrinas em organismos aquáticos. Isso ocorre devido a junção de dois fatores: o sistema hormonal é estimulado em concentrações muito baixas de esteroides, da ordem de ng/L, e os estrógenos naturais e sintéticos são capazes de produzir efeitos nessas mesmas concentrações, enquanto a maioria dos compostos químicos apresentam atividades estrogênicas em concentrações de $\mu\text{g/L}$ (FERREIRA, 2008).

Esses hormônios podem ser encontrados facilmente em esgotos sanitários, sendo considerados os responsáveis pela maioria dos efeitos desreguladores provocados por este tipo de efluente. (PIMENTEL, 2014; FERREIRA, 2008).

Os hormônios excretados através da urina e fezes podem adentrar o meio ambiente a partir do lançamento de efluentes *in natura* ou mesmo pelo lançamento do efluente já tratado, seja pelo déficit de infraestrutura em saneamento, seja pela ineficiência dos processos ou da operação das estações de tratamento (ERICKSON, 2002 *apud* REIS FILHO; ARAÚJO; VIEIRA, 2006). Na Figura 3 é possível observar as principais vias de aporte dos hormônios sexuais estrógenos nos compartimentos ambientais.

Figura 3 - Principais vias de entrada de hormônios sexuais esteroides nos compartimentos ambientais.



Fonte: Adaptado de Lintelmann *et al.* (2003).

Na maioria das vezes, essas substâncias não são consideradas bioacumulativas, por possuírem tempo de meia-vida relativamente curto, quando comparados a outros compostos

orgânicos como pesticidas e hidrocarbonetos poliaromáticos, mas sua entrada contínua no meio ambiente lhes confere um caráter de persistência (REIS FILHO; ARAÚJO; VIEIRA, 2006).

A Tabela 1 traz valores estimados das excreções diárias, por humanos, dos estrogênios naturais 17 β -estradiol, estrona, estriol e do estrogênio sintético 17 α -etinilestradiol, presentes em pílulas orais contraceptivas (BILA; DEZOTTI, 2007). Na Tabela 2 são mostradas as propriedades físicas e químicas destes mesmos estrogênios.

Tabela 1 - Valores diários (μ g) excretados de estrogênios por pessoa.

| Categoria | Estrona | Estradiol | Estriol | Etinilestradiol |
|------------------------------------|----------------|------------------|----------------|------------------------|
| Homens | 3,9 | 1,6 | 1,5 | - |
| Mulheres em período fértil regular | 8 | 3,5 | 4,8 | - |
| Mulheres na menopausa | 4 | 2,3 | 1 | - |
| Mulheres Grávidas | 600 | 259 | 6000 | - |
| Mulheres sob contracepção | - | - | - | 35 |

Fonte: Johnson *et al.* (2000 *apud* Bila e Dezotti, 2007).

Tabela 2 - Características de alguns estrogênios.

| Nome Comum | Fórmula | γ_{sat} (μg/L, 25 °C) | Log K_{ow} | K_{oc} | Meia-vida (dias) |
|------------------------------|------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------|
| 17 β -Estradiol | C ₁₈ H ₂₄ O ₂ | 12960 | 4,01 | 3300 | 2 - 3; 0,2 - 9 |
| Estrona | C ₁₈ H ₂₂ O ₂ | 12420 | 3,13 | 4882 | 2 - 3 |
| Estriol | C ₁₈ H ₂₄ O ₃ | 13250 | 2,45 | 1944 | - |
| 17 α -Etinilestradiol | C ₂₀ H ₂₄ O ₂ | 483 | 3,67 | 4770 | 4 - 6 |

γ_{sat} : solubilidade em água; K_{ow} : coeficiente de partição octanol/água; K_{oc} : constante de sorção.

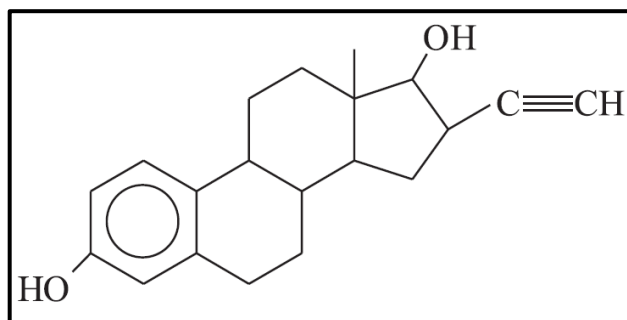
Fonte: Adaptado de Lintelmann *et al.* (2003) e Tabak *et al.* (2004) *apud* Reis Filho, Araújo e Vieira. (2006).

3.5 17 α -etinilestradiol

O EE2 (Figura 4) foi desenvolvido para uso medicinal, com aplicação em terapias de reposição hormonal e métodos contraceptivos (pílulas anticoncepcionais), sendo um dos medicamentos mais consumidos no mundo. Sua presença no ambiente está associada a efeitos adversos no processo de reprodução e desenvolvimento de organismos. O EE2 é um dos desreguladores endócrinos mais importantes que são encontrados no ambiente aquático, devido ao fato de ser altamente estrogênico e resistente à biodegradação, e geralmente mais estável em água do que os estrogênios naturais (FERREIRA, 2008; CUNHA *et al.*, 2016).

Segundo Cunha *et al.* (2016) o EE2 tem sido apontado como principal causador de alterações endócrinas em organismos aquáticos. Jürgens *et al.* (2002) *apud* Ferreira (2008) constatarem que 17 α -etinilestradiol possui um efeito mais potente como desregulador endócrino em peixes.

Figura 4 - Estrutura química do 17 α -etinilestradiol.



Fonte: Adaptado de Bila e Dezotti (2007).

3.5.1 Efeitos adversos provocados pelo 17 α -etinilestradiol em diferentes espécies

Reyhanian *et al.* (2011) expuseram peixes machos da espécie *Danio rerio* a concentrações de 0,5 ou 25 ng/L de EE2 por um período de 14 dias, sendo observada como efeito a indução de vitelogenina (VTG), que é uma glico-foso-lipoproteína sintetizada por estrógenos nos vertebrados ovíparos. Sua síntese ocorre no fígado e posteriormente é transportada pelo sangue até os ovários onde é incorporada ao oócito e processada para formar o vitelo. O vitelo é um material nutriente composto por lipídios e proteínas, presente na maioria dos ovos de peixes, sendo utilizado como alimento pelo embrião, desde a fecundação até o momento em que o mesmo for capaz de se alimentar no meio externo (SILVERSAND; HYLLNER; HAUX, 1993 *apud* SANCHEZ, 2006).

Geralmente a VTG só é encontrada em fêmeas, portanto os machos, em condições normais não a produzem. Quando produzida por peixes machos, a vitelogenina torna-se um indicativo de contaminação da água por compostos estrogênicos (OLIVEIRA *et al.*, 2008).

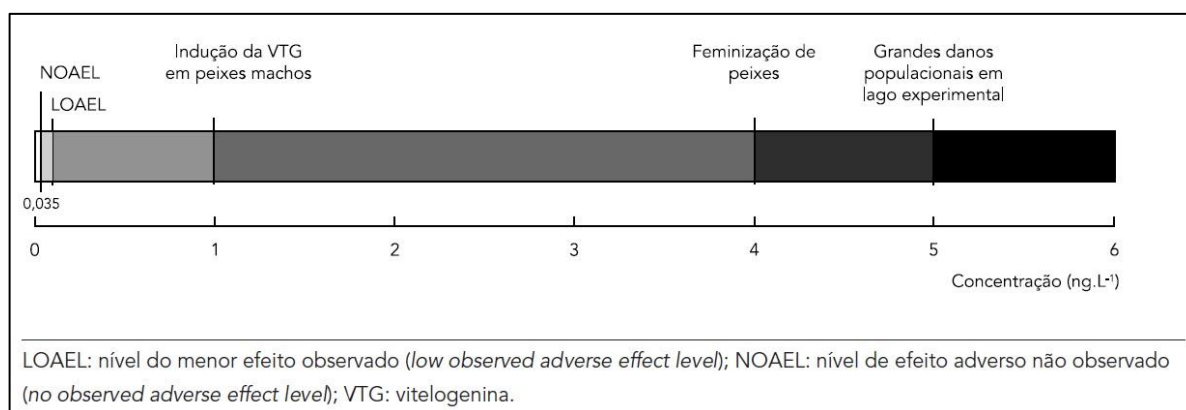
Em outros estudos, o anfíbio *Xenopus laevis* (machos adultos) também foi alvo de observações sobre o efeito do EE2 em seu organismo. Garmshausen *et al.* (2015) expuseram o anfíbio a três concentrações diferentes (0,3; 29,6 e 2960 ng/L) de EE2 durante quatro semanas, e puderam constatar a indução da síntese de vitelogenina e alterações hepáticas. Hoffmann e Kloas (2012) demonstraram que a exposição ao EE2 em cinco diferentes concentrações (0,296 ng/L, 2,96 ng/L, 29,64 ng/L, 2,96 μ g/L e 296,4 μ g/L) pode prejudicar o comportamento de

acasalamento do macho adulto desta espécie. Eles concluíram que a exposição a esta substância em todas as concentrações reduziu a excitação sexual masculina.

Luna *et al.* (2015) estudaram os efeitos do EE2 em *Daphnia magna* (pulga-d'água), um invertebrado de água doce. A exposição a este hormônio diminuiu o número de neonatos produzidos por fêmeas nas concentrações de EE2 entre 0,1 e 1,0 µg/L.

Na Figura 5 é possível observar os potenciais efeitos adversos em peixes, associados a diferentes concentrações do 17 α -etinilestradiol em águas superficiais.

Figura 5 - Efeitos adversos em peixes por EE2 em águas superficiais.



Fonte: Cunha *et al.* (2016).

Em janeiro de 2012 a Comissão Europeia publicou o documento COM(2011)876, no qual propôs a inclusão do EE2 entre as substâncias prioritárias que serão alvo de monitoramento no próximo ciclo de implementação da política das águas na União Europeia de 2015 a 2021. Os países europeus seriam obrigados, até 2021, a limitar o EE2 nos corpos d'água a uma média anual de não mais do que 0,035 ng/L (ppt) (CUNHA *et al.*, 2016; OWEN; JOBLING, 2012).

Segundo Cunha *et al.* (2016) a União Europeia tem avançado bastante na questão do controle da poluição hídrica, como a inclusão de uma lista de 15 substâncias prioritárias, dentre as quais se encontra o EE2. Com relação à água para o consumo humano, por mais que se tenha uma legislação consolidada, a mesma ainda não contempla o estrogênio. Nos Estados Unidos observa-se uma situação inversa, em que o EE2 é alvo da regulamentação da água para o consumo humano, mas não está incluído na lista de parâmetros de controle da qualidade dos corpos hídricos. Por outro lado, no Brasil, tanto a legislação que trata da água destinada ao consumo humano, a Portaria nº 2.914/2011 do Ministério da Saúde, quanto à relativa à qualidade dos corpos hídricos (Resolução CONAMA nº 357 de 2005, complementada pela Resolução CONAMA nº 430 de 2011) não contemplam esse estrogênio sintético.

3.5.2 Ocorrência de EE2 em efluentes e taxa de remoção nas ETE

Em consulta à literatura disponível é possível identificar que a eficiência na remoção dos desreguladores endócrinos, em especial, o 17α -etinilestradiol, são variáveis de acordo com o sistema de tratamento.

No estudo realizado por Ghiselli (2006) na ETE Samambaia, que recebe efluente doméstico da cidade de Campinas-SP, foi identificada a remoção de 13,3% para o 17α -etinilestradiol. O processo de tratamento empregado é de lodo ativado na modalidade aeração prolongada, com algumas diferenciações visando a economia construtiva e desempenho.

Souza (2011) realizou um estudo em sete ETE, que compõem o sistema de esgotamento sanitário da cidade de Fortaleza-CE. Para os diferentes tipos de tratamento de efluentes sanitários foram identificadas diferentes eficiências de remoção de estrógenos. O tratamento com apenas uma lagoa facultativa revelou eficiência de remoção de 15,4 % para o 17β -estradiol. No tratamento com uma lagoa facultativa seguida de duas lagoas de maturação, a remoção foi de 42,4% para o 17α -etinilestradiol e 45,9% para o 17β -estradiol. Segundo a autora, o tratamento por lodos ativados se mostrou bastante eficiente na remoção desses contaminantes emergentes, com 100% de remoção para os estrogênios 17β -estradiol, 17α -etinilestradiol e estrona (SOUZA, 2011).

Pimentel (2014) realizou estudo em ETE de duas cidades, no estado de São Paulo, denominada cidade A e cidade B, durante nove meses. A eficiência de remoção variou entre 47 a 73% para o EE2. Na cidade A, o esgoto bruto foi tratado utilizando Digestor Anaeróbio de Fluxo Ascendente, com pós-tratamento através de lagoas facultativas. Na cidade B o esgoto bruto foi tratado através do Sistema Cíclico de Lodos Ativados, por batelada. A ETE da cidade A se mostrou mais eficiente na remoção dos dois estrógenos em questão.

Como pode ser observado a remoção de EE2 é bem variável para as técnicas de tratamento de efluentes. Além disso, a concentração de desreguladores endócrinos na fase aquosa pode ser diminuída devido a adsorção dos mesmos no lodo biológico.

No Tabela 3 é possível observar as concentrações de EE2 encontradas pelos autores supracitados para os efluentes bruto e tratado.

Tabela 3 - Concentração de EE2 em efluente bruto e tratado.

| Analito | Esgoto Sanitário | | Referência |
|----------------------|------------------|--------------|----------------|
| | Bruto | Tratado | |
| | µg/L | | |
| 17 α-etinilestradiol | 2,68 – 5,23 | 0 | Souza, 2011 |
| | 5,81 | 5,04 | Ghiselli, 2006 |
| | 0,201 – 1,31 | 0,155 – 2,24 | Pimentel, 2014 |

Fonte: o autor.

Um fator que pode contribuir para a remoção do EE2 da fase aquosa é a sua adsorção em fase sólida, como o lodo. Conforme as propriedades físico-químicas dos estrogênios (Tabela 2), em especial o K_{ow} (coeficiente de partição octanol-água), é possível observar uma preferência dos estrógenos em geral pela fase sólida (SOUZA, 2011).

Como técnicas alternativas para a remoção ou degradação de desreguladores endócrinos em águas de abastecimento e efluentes pode-se citar a adsorção em carvão ativado, a filtração por meio de membranas e os processos oxidativos avançados (POA), os quais possuem uma ampla variedade (LUO *et al.*, 2014).

3.6 Processos oxidativos avançados (POA)

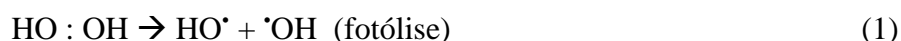
O objetivo final da oxidação de poluentes pela ação dos POA na fase aquosa é a mineralização, isto é, converter os constituintes de um poluente orgânico em moléculas simples, relativamente inofensivas e inorgânicas: carbono para dióxido de carbono, hidrogênio para a água, fósforo a fosfatos ou ácidos fosfóricos e enxofre em sulfatos, por exemplo. Os agentes oxidantes fortes são formados a partir dos elementos eletronegativos: F, Cl, Br, O, S (PARSONS, 2005). A força relativa dos oxidantes é apresentada na Tabela 4.

Tabela 4 - Potencial de oxidação de espécies químicas.

| Espécies | Potencial de Oxidação (V) |
|------------------------|---------------------------|
| Flúor | 3,03 |
| Radical hidroxila | 2,80 |
| Oxigênio atômico | 2,42 |
| Ozônio | 2,07 |
| Peróxido de hidrogênio | 1,78 |
| Permanganato | 1,68 |
| Dióxido de cloro | 1,57 |
| Cloro | 1,36 |

Fonte: Adaptado de Parsons (2005).

Muitos oxidantes fortes são radicais livres, dos quais o radical hidroxila (HO^\bullet) é a espécie oxidante mais potente após o flúor, como é possível observar no Quadro 5. Desse modo, o objetivo da maioria dos POAs é produzir o radical hidroxila na fase aquosa, pois ele é capaz de oxidar uma ampla variedade de compostos orgânicos significativamente mais rápido que o ozônio. Um radical livre é formado de uma clivagem igual de uma ligação de dois elétrons, como apresentado pela Equação 1 (PARSONS, 2005).



Cada HO^\bullet está sem carga e dois HO^\bullet irão se recombinar para formar HOOH (também sem carga). O símbolo “ \bullet ” indica o centro radical e representa um único elétron desemparelhado (PARSONS, 2005).

Após iniciada uma reação de radicais livres, seja por fotólise, óxido, peróxido de hidrogênio, calor, etc., uma série de reações simples ocorrerão. A complexidade química de tais sistemas é devida ao grande número de reações possíveis, por isso é muito difícil prever todos os produtos de formação. A taxa de oxidação dependerá da concentração de radicais, quantidade de oxigênio e concentração de poluentes. Muitos fatores podem afetar a concentração de radicais, como o pH, a temperatura, a presença de íons e os tipos de poluentes (PARSONS, 2005).

Melhorias focadas em tratamentos químicos tornaram uma variedade de POAs adequados para aplicações no tratamento de água e efluentes. O Quadro 5 traz alguns POAs desenvolvidos, ou em desenvolvimento, que podem ter aplicações no tratamento de águas para consumo humano e águas residuais (PARSONS, 2005).

Quadro 1 - POAs avaliados para tratamento de água e esgoto.

| | |
|---------------------|---------------------------------------|
| Catálise | Plasma pulsado |
| Eletroquímica | Oxidação de água supercrítica |
| Reagentes de Fenton | Ultra-som |
| Íon Ferrato | UV |
| Radiação ionizante | UV/ H_2O_2 |
| Microondas | UV/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ |
| Foto- Fenton | Vácuo UV |
| Fotocatálise | Oxidação do ar úmido |

Fonte: Parsons (2005).

O presente estudo utilizou o tratamento de UV/H₂O₂ para a degradação do composto alvo EE2, e desta forma foi dada uma atenção especial para esta técnica oxidativa.

3.6.1 H₂O₂/UV-C

Os processos de UV/oxidação geralmente envolvem a geração do radical HO através da fotólise por radiação UV ao H₂O₂ e/ou ozônio (TUHKANEN, 2005). Em alguns casos, um contaminante pode ser tratado tanto por processos induzidos por radical OH quanto por fotólise direta. Neste caso, o contaminante a ser destruído deve absorver a radiação incidente e sofrer degradação a partir de seu estado excitado (STEFAN, 2005).

Conforme relatado por Stefan (2005) as concentrações normalmente baixas de poluentes e a baixa eficiência da fotodissociação resultante da absorção de luz limitam as aplicações industriais do processo de fotólise UV em comparação com as tecnologias induzidas por radicais hidroxila, em que a absorção de luz pelos poluentes alvo não é absolutamente necessária. Porém, existem casos em que os poluentes-alvo são fortes absorvedores da radiação UV e, portanto, sua fotólise pode se tornar um componente significativo durante o tratamento por qualquer POA que emprega a radiação.

O método mais direto para geração de radicais hidroxila é através da clivagem de H₂O₂ que produz dois radicais hidroxila, formados por fóton absorvido a 254 nm (Equação 2) (BAXENDALE; WILLSON, 1957 *apud* TUHKANEN, 2005).



O processo de tratamento por H₂O₂/UV, para a degradação de poluentes emergentes, já foi estudado por vários autores, dentre eles Souza (2011), De la Cruz *et al.* (2012) e Napoleão *et al.* (2015). Souza (2011) utilizou H₂O₂/UV para a remoção de EE2 em água destilada, e conseguiu uma remoção de 91,7% utilizando 200 mg/L de H₂O₂, com pH 3 e um tempo de detenção mínimo de 60 minutos.

De la Cruz *et al.* (2012) avaliou a remoção de 32 poluentes emergentes presentes em efluente proveniente de uma ETE municipal, com base em lodo ativado, por H₂O₂/UV (254 nm). As melhores porcentagens de degradação foram obtidas para a concentração de 50 mg/L (H₂O₂) e um tempo de 30 minutos. Foi observada uma remoção de 75% para o fármaco carbamazepina, 98% para o antibiótico sulfametoxazol, e 100% para o ibuprofeno, o diclofenaco e o agrotóxico atrazina.

Napoleão *et al.* (2015) utilizou e comparou os processos de fotólise, foto-Fenton e $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ para a degradação do fármaco paracetamol em solução aquosa. Foi observada uma degradação acima de 90% utilizando o processo foto-Fenton, e 100% de degradação do composto, utilizando o $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$. A fotólise apresentou uma degradação de 78,5% do paracetamol

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais e reagentes

Para a realização dos experimentos foram utilizados os seguintes reagentes, solventes e vidrarias:

- Padrões: 17 α -etinilestradiol, adquirido comercialmente em drogaria especializada local (pureza > 99%). Padrão interno: 5- α -colestano (50 μ g/mL);
- Reagentes (grau HPLC): metanol (Honeywell®), diclorometano (Tedia®), bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida com 1% de trimetilclorosilano (BSTFA: 1% TMCS), hexano (Tedia®) e acetona (Honeywell®);
- Frascos de vidro âmbar para coleta e armazenamento de amostras de 60 mL com tampa;
- Balões volumétricos de 25 - 1000 mL;
- Pipetas de 1 - 50 mL;
- Funil de separação tipo pêra com rolha e torneira em teflon – 250 mL;
- Microseringa 25 μ L;
- Micropipeta 10 – 100 μ L.

4.2 Equipamentos utilizados

- Fotorreator encamisado de Pyrex;
- Lâmpada UV-C (10 W);
- Agitador magnético;
- Balança digital (Shimadzu®, AY220);
- Rotaevaporador (Fisatom®, Mod. 801);
- Banho ultratermostático SL 152/10 (Solab®);
- Compressor aspirador (Fanem®);
- Estufa de esterilização com circulação de ar (Lucadema®);
- Cromatógrafo a gás acoplado a espectrômetro de massas (GC/MS-TQ8040, Shimadzu®);
- Espectrofotômetro UV-VIS (Kasuaki®).

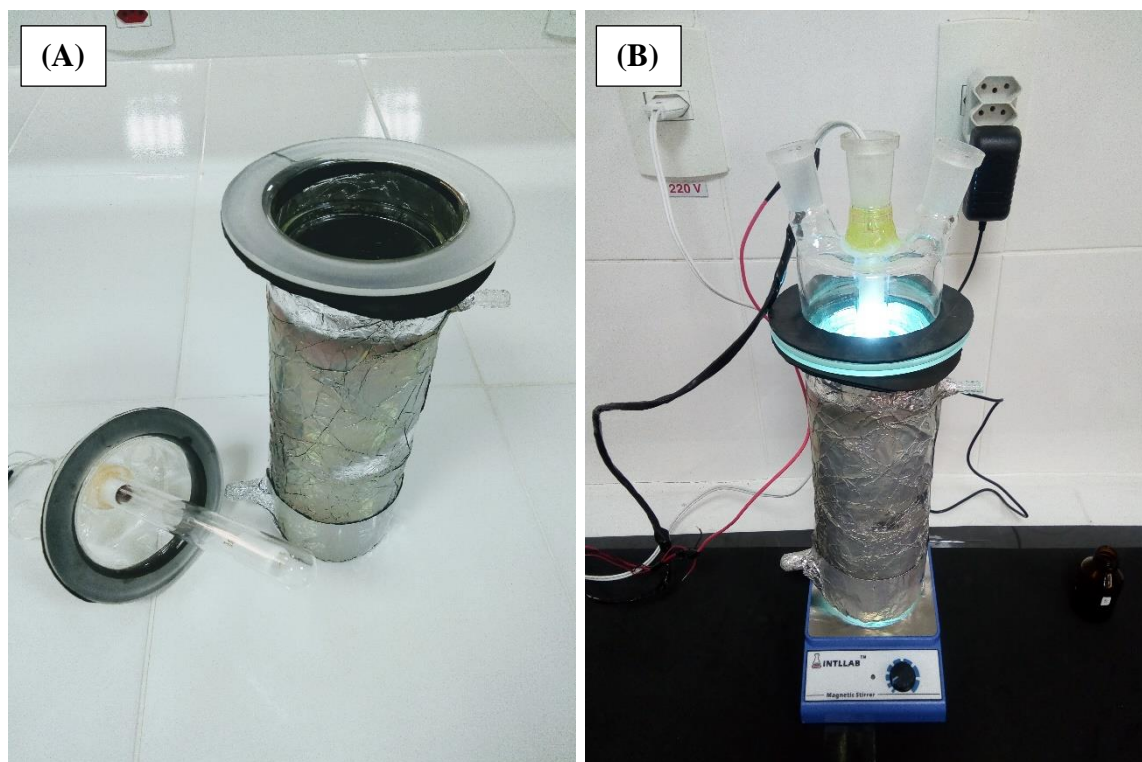
4.3 Instalação experimental

Os experimentos foram realizados em um fotorreator (Figura 6) operando em batelada. O volume útil do reator é de 1,5 L e possui dimensões de 8,5 cm de diâmetro interno e 30,0 cm de altura.

O fotorreator foi instalado no Laboratório de Tecnologias Ambientais (LATAM), no NUPEG (Núcleo de Petróleo e Gás), da UFS. A irradiação empregada foi a artificial com uma emissão do tipo ultravioleta (pico máximo de emissão em 254 nm) obtida por meio de uma lâmpada de vapor de mercúrio de baixa pressão com potência nominal de 10 W, comercialmente conhecida como lâmpada germicida UV-C.

Para os experimentos, a fonte UV-C foi centralizada internamente ao reator, sendo a lâmpada protegida por um tubo de quartzo, impedindo o contato desta com a solução de forma a permitir a passagem dos fótons gerados para o meio aquoso. A proteção contra a perda de radiação UV-C para o exterior foi garantida envolvendo todo o reator em camadas de uma película metálica. A homogeneização da amostra foi feita por meio de um agitador magnético.

Figura 6 – Aparato experimental. (A) Fotorreator e tampa acoplada ao tubo de quartzo contendo a lâmpada de UV-C. (B) Foto-reator em funcionamento sobre o agitador magnético.



Fonte: O autor.

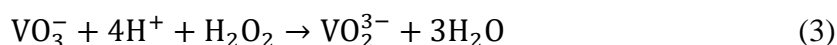
4.4 Degradação da solução de ee2 em água destilada

Os experimentos de degradação do EE2 consistiram no uso em separado da radiação UV-C (fotólise) e do H₂O₂ (peroxidação), e de forma combinada utilizando o sistema H₂O₂/UV-C. Foram utilizadas concentrações de 1 e 10 mg/L de EE2 e três concentrações distintas de peróxido de hidrogênio (25,9; 51,8 e 77,7 mg/L). Devido à baixa solubilidade do EE2 em água, foram utilizados 3 mL de metanol para dissolvê-lo e posteriormente diluí-lo em água. O volume utilizado na reação foi de 1,5 L. A lâmpada UV, quando utilizada, era previamente ligada por 10 minutos antes do início de cada experimento com o intuito de promover a estabilização dos fótons.

Para os experimentos de fotólise e os experimentos de peroxidação foram utilizadas massas de EE2 de 15 mg, que foram pesadas em balança de precisão, obtendo uma concentração final de 10 mg/L de EE2. O tempo de reação para esses dois tipos de experimentos foi de uma hora, em que foram retiradas alíquotas de 15 mL em tempos pré-determinados: 0, 2, 5, 7, 10, 15, 25, 35, 45 e 60 minutos, as quais foram analisadas por CG-EM.

Nos experimentos de H₂O₂/UV-C foi utilizada uma solução de 1 mg/L de EE2, sendo avaliado o efeito das concentrações iniciais de peróxido de hidrogênio de 25,9; 51,8 e 77,7 mg/L. A duração desses experimentos foi de duas horas, em que as alíquotas de 15 mL foram retiradas nos tempos: 0, 2, 5, 7, 10, 25, 40, 60, 90 e 120 minutos. É importante mencionar que todos os experimentos que envolviam a presença do peróxido de hidrogênio foram realizados com a sua adição na solução em dose única e no início do tratamento e que nas amostras retiradas para análise em CG-EM foram adicionadas 5 gotas de uma solução de metabissulfito de sódio para cessar a reação do peróxido de hidrogênio.

A concentração residual de peróxido de hidrogênio foi monitorada por espectrofotometria através do peroxovanádio à 450 nm, conforme a Equação 3, descrita por Nogueira *et al.* (2005), e com o auxílio de uma curva de calibração obtida a partir de diluições de uma solução concentrada de 388.500 mg(H₂O₂)/L. A determinação foi feita misturando 2 mL das amostras com 2 mL de uma solução de metavanadato de amônio (5,144 g/L).



As análises por espectrofotometria foram realizadas no LABAM (Laboratório de Biotecnologia Ambiental), e a quantificação do EE2 foi efetuada através do CG-EM do LCP (Laboratório de Análise de Compostos Orgânicos Poluentes).

4.5 Preparo das soluções padrão e curvas de calibração do 17 α -etinilestradiol

Para realizar as análises e construir a curva de calibração analítica foi preparada uma solução padrão do contaminante alvo EE2 em DCM (Diclorometano), uma vez que o equipamento de CG-EM não opera em fase aquosa, e se faz necessário dissolver o analito e utilizar um solvente mais volátil que o mesmo. A concentração utilizada para a solução estoque foi de 1040 mg/L, e a partir desta foram realizadas diluições para obter soluções de trabalho (175 – 150 – 100 – 75 – 50 – 25 – 10 – 5 – 2,5 – 1 – 0,1 mg/L). Assim, as condições para injeção das amostras em CG-EM requisitaram uma marcha analítica de extração, concentração, derivatização e reconstituição para a determinação do analito em fase orgânica. A seguir serão dadas maiores informações a respeito do preparo das amostras.

4.6 Extração líquido-líquido

A primeira fase de preparo das amostras foi a extração. A fase orgânica, contendo o analito em estudo, foi separada da fase aquosa por meio da técnica de extração líquido-líquido (ELL). O princípio da ELL para separação da substância de interesse se dá através do coeficiente de partição do analito entre as duas fases imiscíveis. A eficiência desta técnica depende da afinidade do analito pelo solvente extrator e da razão entre as duas fases (KOLE *et al.*, 2011 *apud* LIMA, 2013).

Foi preparado um sistema de dois solventes imiscíveis, contendo a alíquota em fase aquosa e o DCM. As duas fases (orgânica e aquosa) foram agitadas vigorosamente de forma a promover um estado de equilíbrio de partição líquido-líquido. A extração foi realizada em triplicata para garantir uma maior recuperação do analito por meio da separação entre as duas fases.

Na primeira extração, além da adição de DCM foram utilizados 5 mL de uma solução de cloreto de sódio a 5% de forma a minimizar a emulsão entre a fase orgânica e aquosa. Para cada replicata foram utilizados 10 mL de DCM.

4.7 Concentração das amostras

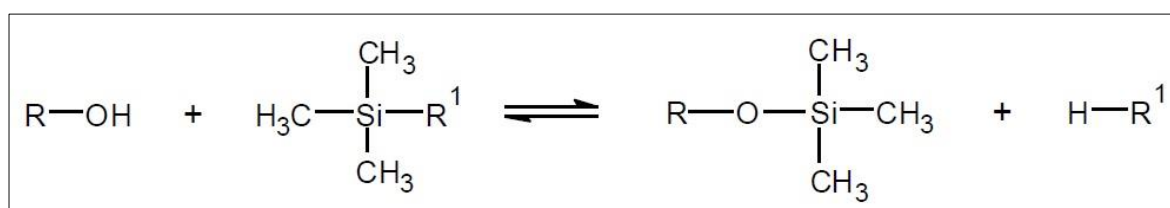
Para o processo de concentração das amostras foi utilizado um sistema composto por rotaevaporador, banho ultratermostático e compressor aspirador com o intuito de concentrar os analitos através da redução do volume de solvente. As condições de trabalho foram: temperatura de 30°C, velocidade de rotação de 80 rpm e uma pressão de 250 Kpa. Ao final as amostras foram reduzidas para um volume de aproximadamente 1 mL.

4.8 Derivatização

Essa etapa consiste na modificação da estrutura do composto alvo em uma outra semelhante, sendo uma técnica muito comum na cromatografia gasosa para melhorar as propriedades cromatográficas, de forma a diminuir a polaridade, aumentar a volatilidade e melhorar a estabilidade da substância (SOUZA, 2011; SCHUMMER *et al.*, 2009 *apud* SOUZA, 2011).

A reação utilizada para derivatizar o EE2 foi a de silanização (Figura 7), que consiste em substituir o hidrogênio da hidroxila (-OH) pelo grupo trimetil-silil (-Si(CH₃)₃) (SOUZA, 2011).

Figura 7 - Representação genérica da reação de silanização através da formação de produto derivado acrescido de um grupo trimetilsilil.



Fonte: Pusch (2016).

A derivatização foi realizada utilizando 25µL de BSTFA (N,O-Bistrifluoroacetamida) para cada amostra, após secagem com gás nitrogênio. Em seguida as amostras foram colocadas em uma estufa por 30 minutos a 80°C para promover a reação.

Após serem retiradas da estufa, as amostras foram secas novamente e foram adicionados 20 µL do padrão interno (PI) 5α-colestano e hexano até completar o volume de 1 mL. Dessa forma o analito foi preparado para ser injetado no equipamento de CG-EM.

4.9 Condições cromatográficas e de detecção

O contaminante alvo foi analisado por cromatografia gasosa - espectrometria de massas utilizando o equipamento GC/MS-TQ8040 (Shimadzu®). As condições cromatográficas utilizadas nesta metodologia são mostradas no Quadro 2.

Quadro 2 - Parâmetros e valores utilizados na determinação do EE2 por CG-EM.

| Equipamento | Parâmetro | Valor |
|-------------------------|----------------------------|-----------------------------------------------------------------------|
| Cromatógrafo a gás | <i>Injetor</i> | |
| | Temperatura | 300°C |
| | Modo de injeção | <i>Splitless</i> |
| | Tempo de <i>splitless</i> | 1,0 min |
| | <i>Forno da coluna</i> | |
| | Coluna | SH-RTX-5SILMS (30 m × 0,25 mm × 0,25 µm) |
| | Rampa de temperatura | 100°C (1 min), aumento para 280°C (2 min), aumento para 300°C (1 min) |
| | <i>Fase móvel</i> | |
| | Gás de arraste | Hélio |
| | Modo de controle da vazão | Velocidade linear |
| | Pressão | 73,0 kPa |
| | Vazão Total | 14,0 mL.min ⁻¹ |
| | Vazão da coluna | 1,0 mL.min ⁻¹ |
| | Velocidade linear | 37,2 cm/s |
| | Razão de divisão | 10 |
| Espectrômetro de massas | Fonte de ionização | 300°C |
| | Interface | 300°C |
| | Tempo de corte do solvente | 8,0 min |

Fonte: O autor.

As análises foram realizadas no modo varredura (SCAN), em que analisa todos os íons presentes na amostra de acordo com a razão massa/carga (m/z), resultando em um espectro de massas em ordem crescente de m/z (AMARAL, 2011). O tempo de análise foi de 21 minutos para cada amostra injetada. O composto foi identificado com auxílio da biblioteca disponível no próprio equipamento, a qual lista os compostos similares, deixando na parte superior aquele com o maior grau de similaridade.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

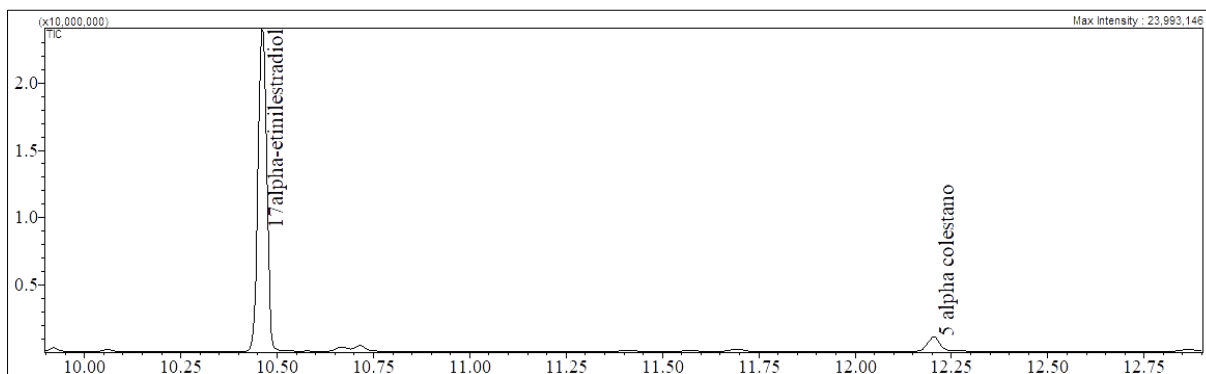
5.1 Contribuição da aplicação dos tratamentos isolados

5.1.1 Fotólise

5.1.1.1 Cromatogramas

A Figura 8 apresenta um dos cromatogramas obtidos, que serve para ilustrar a resposta espectral característica do composto alvo e do padrão interno nas análises cromatográficas. Cada composto apresenta um tempo de retenção característico na corrida cromatográfica, podendo ser identificados por seus respectivos picos. Para o EE2 o tempo de retenção foi de aproximadamente 10,46 minutos, enquanto que o padrão interno 5 α -colestano teve um tempo de retenção de aproximadamente 12,20 minutos.

Figura 8 - Resposta cromatográfica (CG-EM) do hormônio 17 α -etinilestradiol (EE2) e do padrão interno (5 α -colestano).

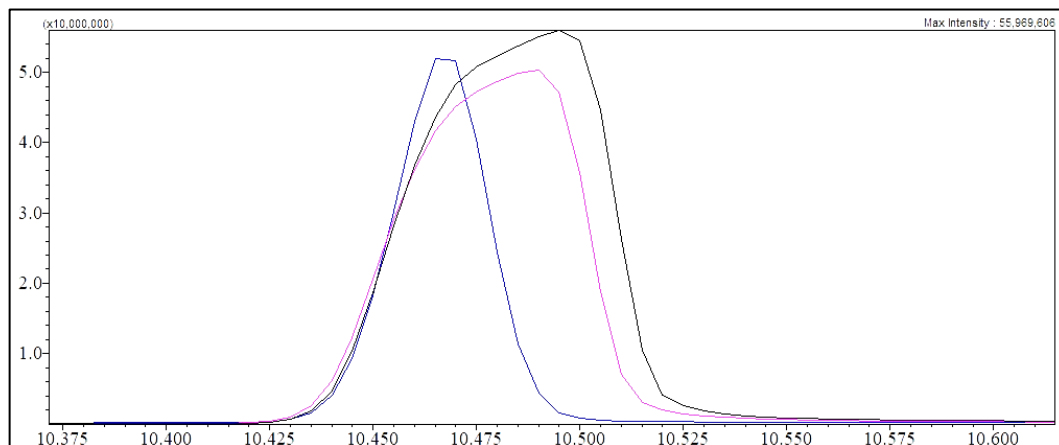


Fonte: O autor.

As concentrações do EE2 foram calculadas por meio do método de padronização interna, que consiste em uma relação entre as áreas correspondentes aos picos do analito e as do padrão interno. Dessa forma, o valor da área do analito diretamente é proporcional à concentração do mesmo.

A Figura 9 apresenta uma comparação entre os cromatogramas obtidos ao longo do tempo de irradiação para o tratamento por fotólise. Observa-se uma variação das áreas dos picos, em que é possível identificar o efeito da radiação UV-C (254 nm) na degradação do composto alvo em fase aquosa.

Figura 9 - Comparação dos picos cromatográficos das amostras submetidas à fotólise, referentes aos tempos de 0 (linha preta), 25 (linha rosa) e 60 minutos (linha azul).



Fonte: O autor.

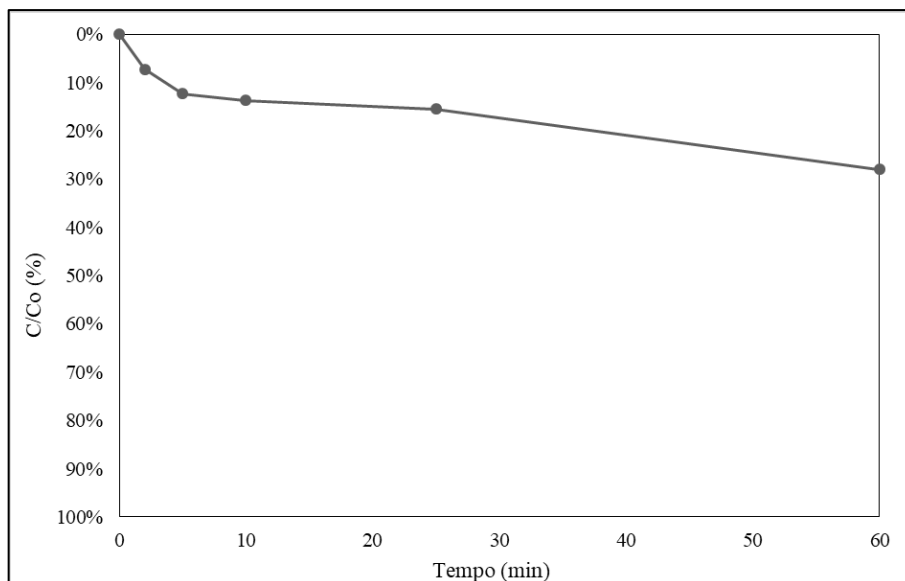
Infelizmente, a resposta cromatográfica não identificou picos secundários nos espectros, que poderiam ser sugestivos de possíveis subprodutos da degradação do EE2. Entretanto, isto não significa a ausência deles no tratamento. Uma justificativa dessa ausência no cromatograma pode ser atribuída ao fato de que os subprodutos após passarem pelo processo de extração tenham permanecido na fase aquosa devido a sua polaridade, e consequente afinidade com esta fase. Ou seja, a metodologia de análise deste estudo não foi ajustada para a identificação de subprodutos, apenas do composto alvo original. Em consequência, não foi possível sugerir uma rota de degradação para o EE2 a partir desse tratamento.

Além disso, é importante destacar que a presença de água pode influenciar na reação de derivatização, de forma a favorecer os reagentes ao invés da formação de produtos. Outro fator importante é a quantidade de BSTFA adicionado, que pode não ter sido o suficiente para derivatizar os subprodutos.

5.1.1.2 Curva de degradação

Comprovando a ocorrência da diminuição da concentração do EE2 ao longo do tempo de tratamento (observada nos cromatogramas da Figura 9), a Figura 10 apresenta a eficiência do tratamento de fotólise para remoção do composto alvo. Foi identificada uma eficiência de degradação de 28,02% nas condições de estudo empregadas ao final de 60 minutos de irradiação.

Figura 10 - Decaimento da concentração do EE2 ao longo do processo de fotólise.



Fonte: O autor.

Foi identificado que a eficiência da fotodegração obtida neste trabalho ficou acima dos valores obtidos por Marinho (2012), que estudou a degradação de fármacos e estrogênios (incluindo o EE2) através da fotólise em matriz aquosa, obtendo valores abaixo de 10% de eficiência de degradação após 12 minutos de irradiação (condições de tratamento: conjunto de quatro fotorreatores, de fluxo contínuo acoplados, cada um, com uma lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W, volume total tratado de 20 L de uma solução contendo E1, E2 e EE2, todos em concentração inicial de 20 µg/L). Isecke *et al.* (2018), no entanto, conseguiu reduzir em 75% a concentração inicial de 5 mg/L de EE2 após 2 horas de tratamento empregando um fotorreator de PVC, em que foi utilizada uma lâmpada UV de potência nominal de 15 W em modo batelada tratando 3,6 L de uma solução preparada com água ultra pura.

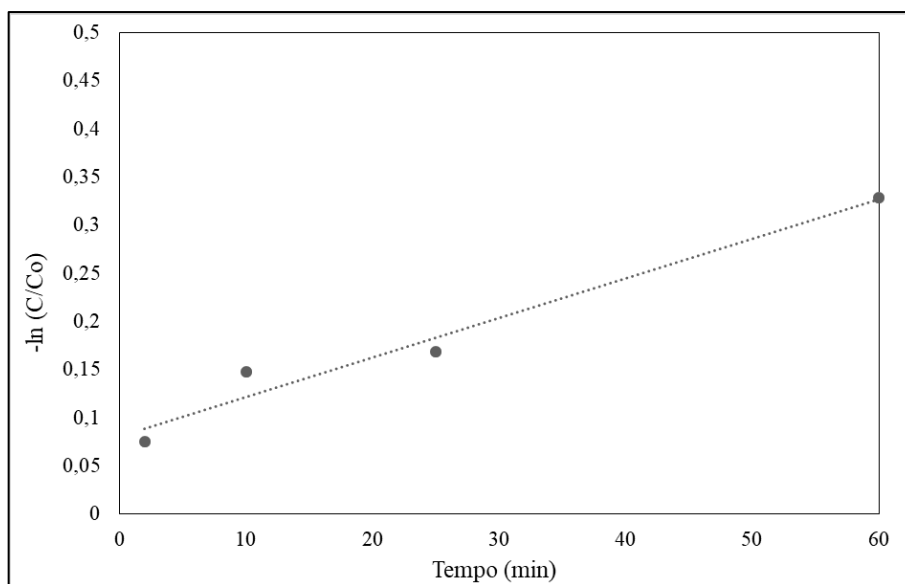
5.1.1.3 Parâmetros Cinéticos

Para a obtenção de parâmetros cinéticos, que permitem avaliar a velocidade dos processos de tratamento empregados foi aplicado o modelo cinético de pseudo-primeira ordem (Equação 4).

$$-\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = k \cdot t \quad (4)$$

Assim, ao aplicar os dados de degradação ao modelo cinético foi possível verificar um adequado ajuste dos dados, como pode ser observado pelo gráfico da Figura 11. Os parâmetros cinéticos determinados foram: constante cinética de pseudo-primeira ordem $k = 0,0041 \text{ min}^{-1}$ com taxa de reação inicial $r_0 = 0,0328 \text{ mg/min.L}$ e coeficiente de correlação linear $R^2 = 0,97$. Pelo resultado do coeficiente de correlação foi possível verificar uma tendência da curva a se ajustar sendo necessário uma quantidade maior de níveis para tal.

Figura 11 - Perfil cinético de pseudo-primeira ordem para a degradação do hormônio EE2 submetido ao processo de fotólise. Condição de radiação UV-C ($\lambda = 254 \text{ nm}$): Potência nominal = 10 W.



Fonte: O autor.

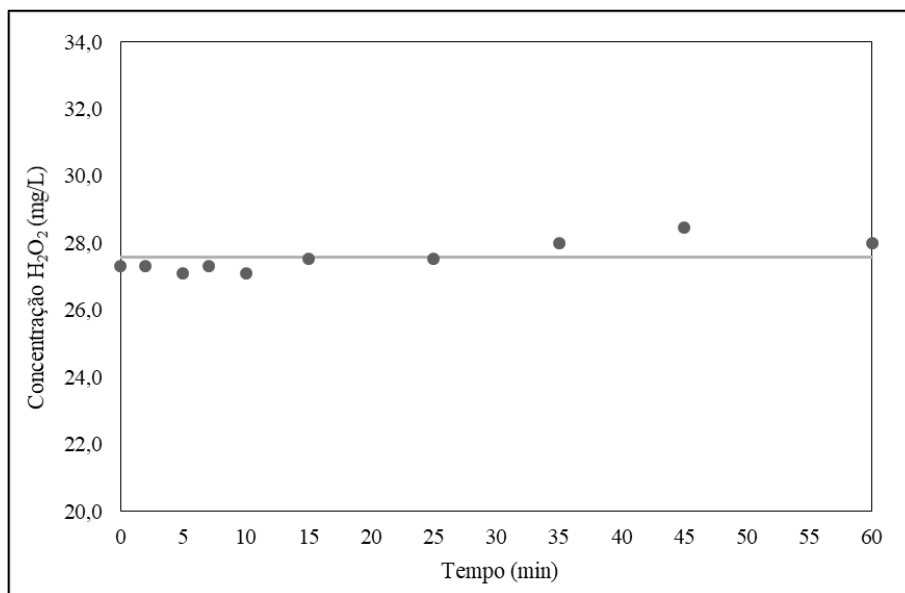
5.1.2 Peroxidação química

5.1.2.1 Curva de degradação

Para a peroxidação química foi aplicada uma condição de tratamento oxidativa que empregou uma concentração inicial de peróxido de 25,9 mg/L. Nessa condição, não foi observado consumo de peróxido de hidrogênio após 60 minutos de tratamento, como pode ser observado na Figura 12. Foram identificadas apenas algumas variações nas medições, que podem ser relacionadas a erros experimentais. Por esse motivo pode-se deduzir que não houve uma redução significativa na concentração do EE2 nestas condições, ou seja, o hormônio não

é sensível à degradação química via peróxido de hidrogênio para a concentração inicial avaliada.

Figura 12 - Consumo de peróxido de hidrogênio no processo de peroxidação química.



Fonte: O autor.

5.1.2.2 Parâmetros cinéticos

Uma vez que não houve decaimento do peróxido de hidrogênio assumiu-se que não houve reação e, por esta razão, não foi possível determinar os parâmetros cinéticos relativos ao processo de peroxidação e consequentemente a geração de subprodutos de transformação.

5.2 Contribuição da aplicação do tratamento UV/ H_2O_2

5.2.1 Cromatogramas

As Figuras 13 a 15 apresentam as sobreposições dos picos cromatográficos das amostras de EE2 retiradas ao longo do tempo reacional para as três concentrações iniciais de peróxido de hidrogênio estudadas (25,9 – 51,8 – 77,7 mg/L).

Figura 13 - Comparação dos picos de 0 minuto (linha preta), 60 minutos (linha rosa) e 120 minutos (linha azul) de EE2 submetidos ao processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$ ($[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 25,9 \text{ mg/L}$).

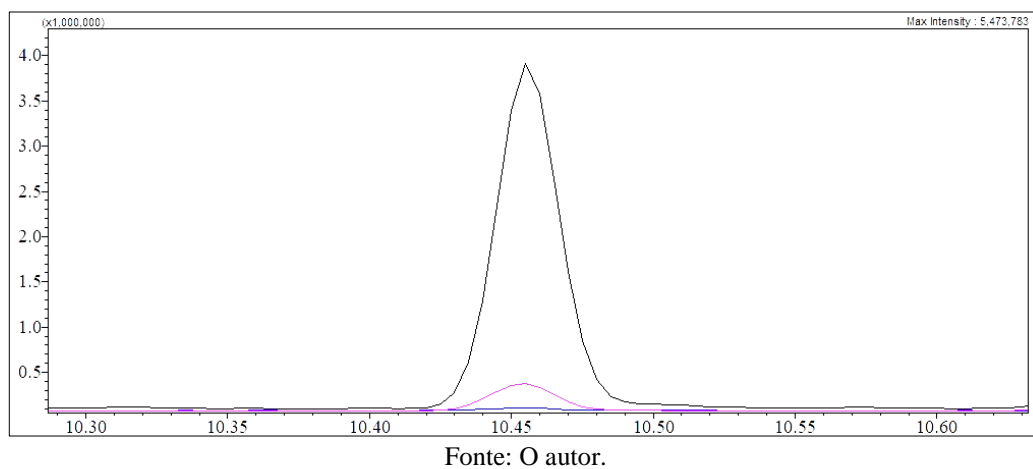


Figura 14 - Comparação dos picos de 0 minuto (linha preta), 60 minutos (linha rosa) e 120 minutos (linha azul) de EE2 submetidos ao processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$ ($[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 51,8 \text{ mg/L}$).

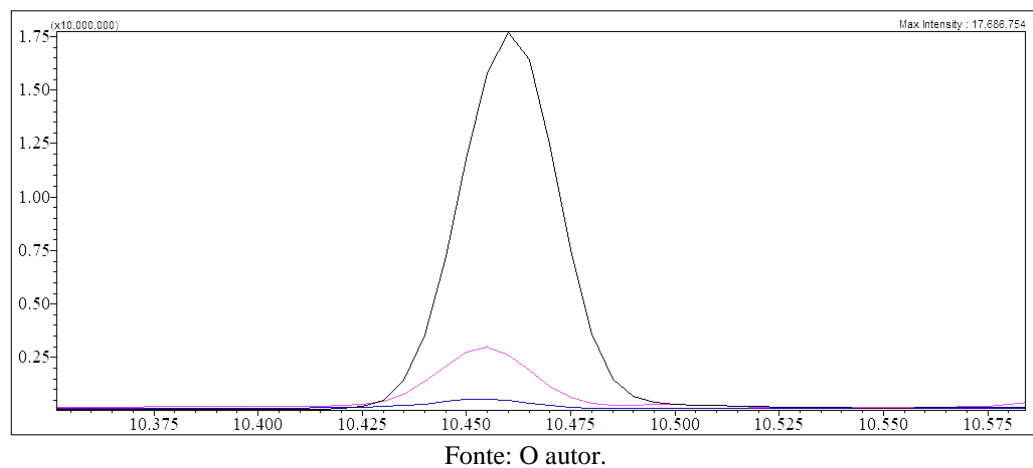
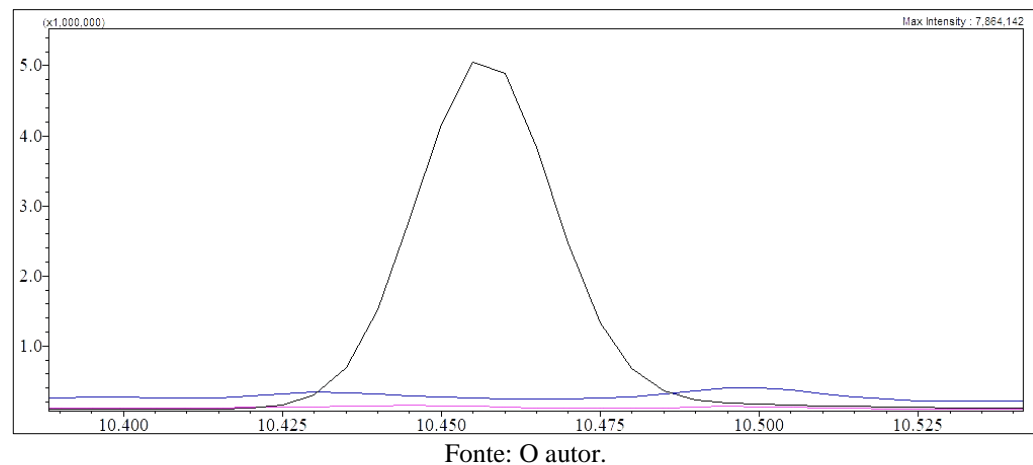


Figura 15 - Comparação dos picos de 0 minuto (linha preta), 60 minutos (linha rosa) e 120 minutos (linha azul) de EE2 submetidos ao processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$ ($[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 77,7 \text{ mg/L}$).



Verifica-se pelas Figuras 13 a 15 que o tratamento conjugado empregando a radiação UV-C e o peróxido de hidrogênio é mais eficiente do que os tratamentos isolados.

Cabe reafirmar que não foi possível identificar subprodutos provenientes da degradação do EE2, e que isto, não necessariamente, significa a ausência deles, uma vez que, fatores como a umidade presente nas amostras e a quantidade de agente derivatizante utilizado pode ter prejudicado o processo. E desse modo a proposição de uma rota de degradação via processo H_2O_2 / UV-C ficou prejudicada.

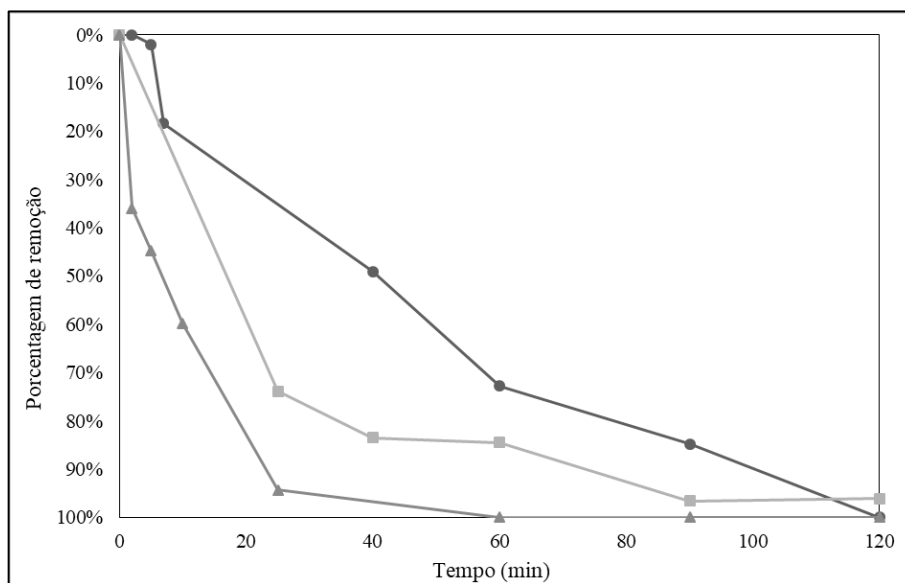
É importante mencionar que embora o pH não tenha sido um dos parâmetros de monitoramento, ele foi medido antes e após a reação, o que revelou uma alteração significativa no valor. Ao final da reação (120 minutos) houve uma queda do valor do pH da solução, de 6,90 para 4,10. Essa queda no pH pode significar a formação de subprodutos ácidos provenientes da degradação do composto alvo, como ácidos carboxílicos. Nos subprodutos identificados por Huber *et al.* (2004) *apud* Ferreira (2008) os compostos apresentaram o radical carboxila, característico de ácidos carboxílicos.

5.2.2 Curvas de degradação

Como esperado, este processo oxidativo avançado se mostrou bastante eficiente na remoção do EE2 em água destilada, ou seja, a presença do radical OH no meio, gerado pelo processo combinado H_2O_2 /UV-C tornou o sistema mais oxidativo para a degradação do hormônio em comparação aos sistemas que empregavam isoladamente a radiação ou o peróxido.

Conforme pode ser observado na Figura 16, o aumento da concentração de peróxido em solução favorece a rápida degradação do composto alvo. Na condição mais oxidativa estudada ($[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 77,7 \text{ mg/L}$), aos 60 minutos de irradiação, o processo indica uma degradação total do hormônio em solução, sendo requerida uma energia nominal por unidade de volume de $6,67 \text{ kW.h/m}^3$. Na condição menos oxidativa avaliada ($[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 25,9 \text{ mg/L}$), o hormônio foi degradado em sua totalidade após 120 minutos de irradiação, utilizando uma energia nominal de $13,33 \text{ kW.h/m}^3$. Para a condição oxidativa intermediária ($[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 51,8 \text{ mg/L}$) foi observada uma degradação de 97,21% do hormônio ao final dos 120 minutos de irradiação, consumindo uma energia nominal de $13,33 \text{ kW.h/m}^3$. Para essa concentração oxidativa intermediária podem estar associados à sua degradação não efetiva, erros experimentais.

Figura 16 - Porcentagem de remoção do EE2 para diferentes concentrações iniciais de peróxido de hidrogênio: ● 25,9 mg/L, ■ 51,8 mg/L e ▲ 77,7 mg/L.



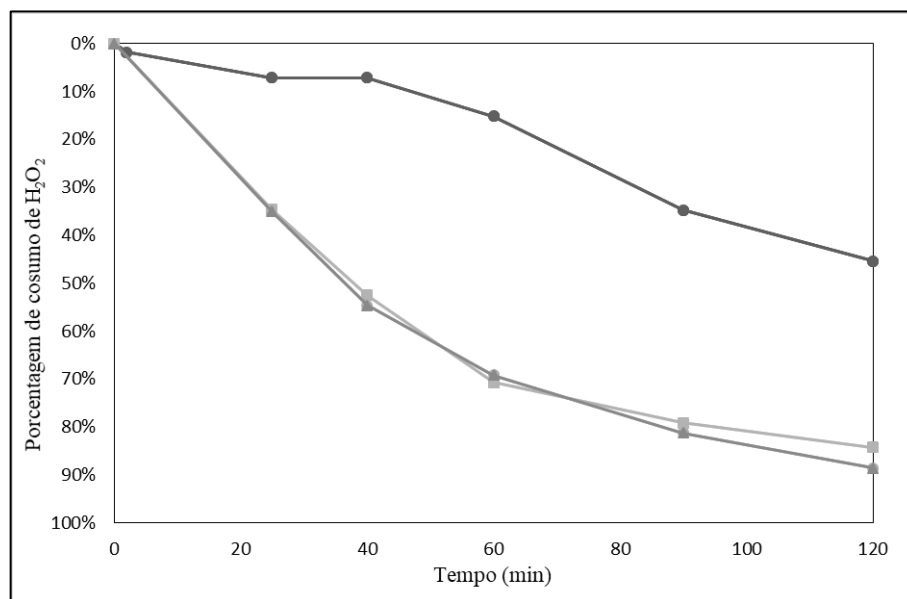
Fonte: O autor.

Os resultados obtidos pelo processo combinado H_2O_2 /UV-C deste estudo se assemelham ao que foi obtido por Souza (2011), a qual conseguiu uma degradação de 91,7 % do EE2 após 60 minutos de tratamento, utilizando água destilada como matriz e adotando uma concentração inicial de 2 mg/L de EE2 (condições de tratamento: fotorreator de 0,5 L, fonte de irradiação de 7 lâmpadas de vapor de mercúrio de baixa pressão com potência nominal de 15 W, cada uma, e 200 mg/L de peróxido de hidrogênio, adicionado em dose única no início do tratamento).

5.2.3 Curvas de peróxido de hidrogênio residual

O perfil de decaimento do peróxido de hidrogênio durante os tratamentos propostos pode ser observado na Figura 17. É possível verificar que ao final do tempo de irradiação de 120 minutos ainda havia uma concentração remanescente de peróxido em todas as condições de tratamento estudado.

Figura 17 - Porcentagem de consumo de peróxido de hidrogênio para diferentes concentrações iniciais: ● 25,9 mg/L, ■ 51,8 mg/L e ▲ 77,7 mg/L.



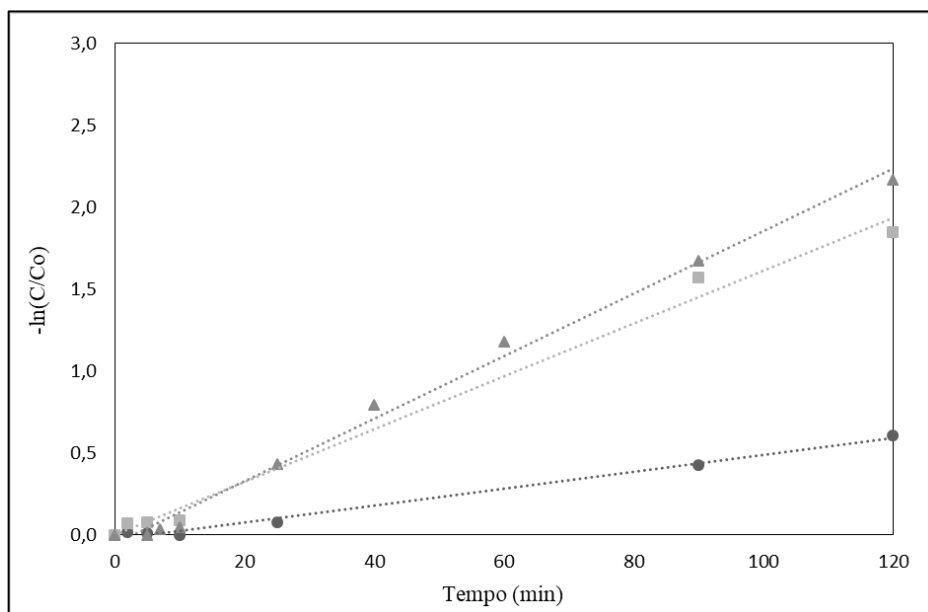
Fonte: O autor.

De acordo com a Figura 17, foram identificados, ao término dos experimentos, consumos de H_2O_2 de 45%, 84% e 88% para as concentrações iniciais de 25,9; 51,8 e 77,7 mg/L, respectivamente, utilizando uma energia nominal por unidade de volume de 13,3 kW.h/m³.

5.2.4 Parâmetros cinéticos

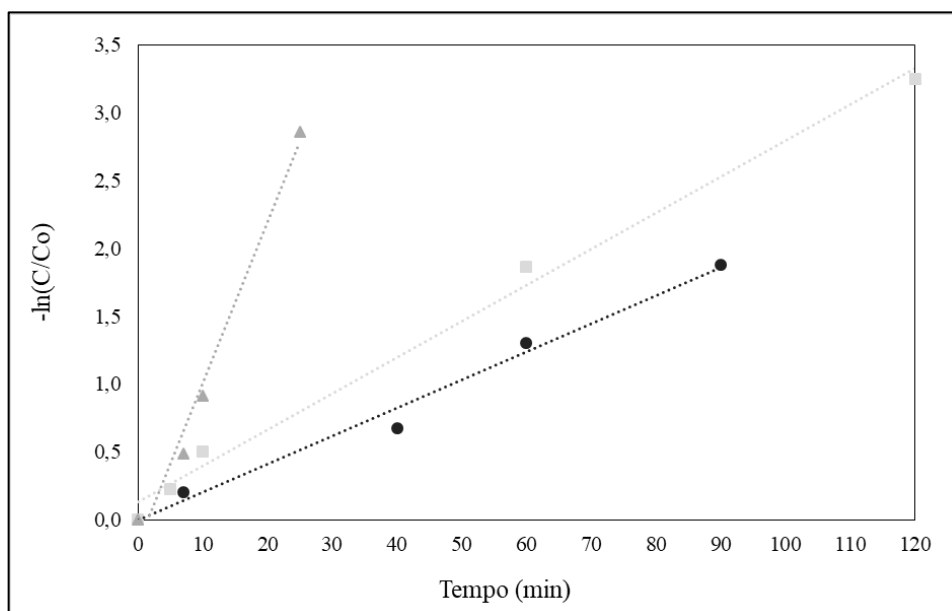
Os gráficos das Figuras 18 e 19 apresentam a linearização dos dados de consumo de peróxido e de degradação do hormônio, respectivamente, seguindo um modelo de pseudo-primeira ordem. Foi verificado que o coeficiente de correlação linear (R^2), de uma forma geral, esteve acima de 0,99 demonstrando que tal modelo foi adequado para ajustar cineticamente os dados. Na Tabela 5 encontram-se os parâmetros cinéticos das curvas de peróxido residual e de degradação do EE2.

Figura 18 - Perfil cinético de pseudo-primeira ordem para os dados de consumo de H_2O_2 para as concentrações de partida de ● 25,9 mg/L, ■ 51,8 mg/L e ▲ 77,7 mg/L de H_2O_2 .



Fonte: O autor.

Figura 19 - Perfil cinético de pseudo-primeira ordem para os dados de degradação do hormônio EE2 para as concentrações de partida ● 25,9 mg/L, ■ 51,8 mg/L e ▲ 77,7 mg/L de H_2O_2 .



Fonte: O autor.

Tabela 5 - Parâmetros cinéticos dos dados de consumo de H₂O₂ e de degradação do 17 α -etinilestradiol no processo H₂O₂/UV-C ($\lambda = 254$ nm).

| Sistema | Concentração de partida do agente oxidante | Consumo H ₂ O ₂ | | | Degradação do 17 α -etinilestradiol | | |
|-------------------------------------|--------------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------|----------------|--------------------------------------------|---------------------------|----------------|
| | | k [min ⁻¹] | r ₀ [mg/min.L] | R ² | k [min ⁻¹] | r ₀ [mg/min.L] | R ² |
| H ₂ O ₂ /UV-C | 25,9 mg/L H ₂ O ₂ | 0,0052 | 0,1303 | 0,9912 | 0,0207 | 0,0138 | 0,9874 |
| | 51,8 mg/L H ₂ O ₂ | 0,0161 | 0,8643 | 0,9924 | 0,0266 | 0,0188 | 0,9926 |
| | 77,7 mg/L H ₂ O ₂ | 0,0191 | 1,4854 | 0,9934 | 0,1182 | 0,0735 | 0,9843 |

Fonte: O autor.

É possível observar que ao empregar uma maior concentração inicial de peróxido de hidrogênio, há um ganho na velocidade de degradação, com um aumento dos valores dos parâmetros cinéticos k (min⁻¹) e da taxa de reação inicial r₀ (mg/min.L). Esse aumento é verificado de maneira mais branda quando se compara as concentrações iniciais 25,9 e 51,8 mg/L de H₂O₂ e de forma mais acentuada ao comparar as concentrações iniciais de 51,8 e 77,7 mg/L de H₂O₂.

6 CONCLUSÃO

Após a avaliação dos resultados, foi possível concluir que o processo oxidativo avançado proposto é adequado para aplicação como tratamento alternativo em matriz aquosa com o objetivo de degradar o hormônio 17 α -etinilestradiol. Para as três condições de tratamento aplicadas com H₂O₂/UV-C ($\lambda = 254$ nm) foi possível remover o composto alvo a níveis abaixo do limite de detecção em duas delas. Com o uso do H₂O₂ nas concentrações iniciais de 25,9 e 77,7 mg/L, o composto foi totalmente removido após 120 e 60 minutos de irradiação, respectivamente. Para a concentração inicial de peróxido de hidrogênio de 51,8 mg/L, ao final dos 120 minutos ainda foi detectado 0,027 mg/L de EE2, que consistiu em uma remoção de 97,21%.

Ao analisar o efeito isolado da radiação UV-C ($\lambda = 254$ nm) e do peróxido de hidrogênio foi possível constatar uma eficiência de 28,02% para o processo de fotólise. Entretanto, para o processo de peroxidação química não foi observado decaimento da concentração de peróxido de hidrogênio ao longo do tempo de reação, portanto não houve reação significativa entre o H₂O₂ e o EE2, constatando assim a sua ineficiência para este tratamento isolado.

Ao avaliar a cinética de degradação do hormônio 17 α -etinilestradiol, pode-se concluir que o sistema H₂O₂/UV-C utilizando a concentração de partida de 77,7 mg/L de H₂O₂ apresentou a melhor eficiência cinética para o fim proposto, seguido pelos sistemas que utilizaram as concentrações iniciais de 51,8 e 25,9 mg/L de H₂O₂, sendo a fotólise o processo identificado como o mais lento.

Devido a metodologia adotada não ter se mostrado adequada para a detecção de subprodutos não foi possível propor uma rota de degradação para o EE2. Justifica-se a não detecção de subprodutos, possivelmente, por estes ao passarem pela etapa de extração terem permanecido na fase aquosa devido a sua polaridade, e consequente afinidade com esta fase. Um indício da presença de subprodutos é a queda do pH ao longo da reação, podendo indicar a formação de compostos mais simples de ácidos carboxílicos.

Atendendo à finalidade maior de fornecer dados para o projeto de mestrado intitulado de Degradação de Compostos Emergentes via Tecnologias Oxidativas em Matrizes Ambientais, sugere-se a realização de melhorias na metodologia proposta de forma a identificar subprodutos, e uma consequente rota de degradação para o composto alvo, além da realização de um número maior de experimentos, possibilitando assim a aplicação de tratamentos estatísticos que proporcionem maior credibilidade aos resultados.

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

- AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS (ANA). **Cuidando das águas:** soluções para melhorar a qualidade dos recursos hídricos. Programas das nações unidas para o meio ambiente. 2 ed. Brasília: ANA, 2013. Disponível em: <<http://arquivos.ana.gov.br/institucional/sge/CEDOC/Catalogo/2013/CuidandoDasAguas-Solucao2aEd.pdf>>. Acesso em: 16 fev. 2019.
- AMARAL, P. O. *et al.* Diferentes técnicas de varredura de íons no espectrômetro de Massas aplicadas à análise de organoclorados via gc/ms. *In: International Nuclear Atlantic Conference*, 2., 2011, Belo Horizonte. **Proceedings**. Belo Horizonte: ABEN.
- BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e consequências. **Quim. Nova**, v. 30, n. 3, p. 651-666, 2007.
- CALIJURI, Maria do Carmo; CUNHA, Davi Gasparini Fernandes (coord.). **Engenharia ambiental:** conceitos, tecnologia e gestão. Rio de Janeiro: Elsevier, 2013. p. 260-264.
- CUNHA, D. L. *et al.* Regulamentação do estrogênio sintético 17 α -etinilestradiol em matrizes aquáticas na Europa, Estados Unidos e Brasil. **Cad. Saúde Pública**. v. 32, n. 3, 2016.
- DE LA CRUZ, N. *et al.* Degradation of 32 emergent contaminants by UV and neutral photo-fenton in domestic wastewater effluent previously treated by activated sludge. **Water Research**, v. 46, p. 1947–1957, 2012.
- FERREIRA, Milena Guedes Maniero. **Remoção da Atividade Estrogênica de 17 β -Estradiol e de 17 α -Etinilestradiol pelos processos de ozonização e O₃/H₂O₂**. 2008. 192 f. Tese (Doutorado em Ciências em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Rio de Janeiro, 2008. Disponível em: <<http://portal.peq.coppe.ufrj.br/index.php/producao-academica/teses-de-doutorado/2008/192-remocao-da-atividade-estrogenica-de-17ss-estradiol-e-de-17a-etinilestradiol-pelos-processos-de-ozonizacao-e-o3h2o2/file>>. Acesso em: 21 nov. 2018.
- FILIPPE, T. C. *et al.* Validation of analytical methodology for determination of Personal Care Products in environmental matrix by GC-MS/MS. **Eclética Química Journal**. v. 43, n. 3, p. 30-36, 2018.
- GARMSHAUSEN, J. *et al.* 17 α -Ethinylestradiol can disrupt hemoglobin catabolism in amphibians. **Comp Biochem Physiol C Toxicol Pharmacol**, v. 171, p. 34, 2015.
- GHISELLI, Gislaine. **Avaliação da qualidade das águas destinadas ao abastecimento público na região de campinas:** ocorrência e determinação dos interferentes endócrinos (IE) e produtos farmacêuticos e de higiene pessoal (PFHP). 2006. 190 f. Tese (Doutorado em Química Analítica) – Instituto de Química, Universidade Federal de Campinas, Campinas, 2006. Disponível em: <<http://repositorio.unicamp.br/handle/REPOSIP/249644>>. Acesso em: 20 nov. 2018.
- GHISELLI, Gislaine; JARDIM, Wilson F. Interferentes endócrinos no ambiente. **Revista Química Nova**, Niterói, v. 30, n. 3, p. 695-706, 2007.

HOFFMANN, F.; KLOAS, W. Estrogens Can Disrupt Amphibian Mating Behavior. **PLoS ONE** 7(2): e32097, 2012.

ISECKE, B. G. et al. Estudo da Degradação de Etinilestradiol por meio de Fotólise e Fotocatálise Heterogênea. **Rev. Virtual Quim**, v. 10, n. 4, p. 963-976, 2018.

JACOB, S. W.; FRANCONI, C. A.; LOSSOW, W. J. **Anatomia e fisiologia humana**. 4 ed. Rio de Janeiro: Interamericana, 1980.

LIMA, Bárbara Diniz. **Otimização e validação de extração líquido-líquido com partição em baixa temperatura de microcontaminantes orgânicos em amostras de esgoto e análise por CG-EM**. 2013. 106 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, MG, 2013. Disponível em: < [http://www.repositorio.ufop.br/bitstream/123456789/3143/1/DISSERTAÇÃO_%20Otimizaçã oValidaçãoExtração.pdf](http://www.repositorio.ufop.br/bitstream/123456789/3143/1/DISSERTAÇÃO_%20Otimizaçã%20ValidaçãoExtração.pdf)>. Acesso em: 14 dez. 2018.

LINTELMANN, J. *et al.* Endocrine disruptors in the environment (IUPAC Technical Report). ©IUPAC, **Pure and Applied Chemistry**, v. 75, n. 5, p. 631–681, 2003.

LUNA, T. O. *et al.* Chronic effects of 17 α -ethinylestradiol, fluoxetine, and the mixture on individual and population-level end points in *Daphnia magna*. **Arch Environ Contam Toxicol**. v. 68, p. 603, 2015.

LUO, Yunlong. *et al.* A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. **Science of the Total Environment**, v. 473–474, p. 619–641, 2014.

MARINHO, Belisa Alcântara. **Estudo da potencialidade da fotocatálise heterogênea e dos processos fenton para degradação de micropoluentes em águas residuárias (esgoto tratado)**. 2012. 83 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2012. Disponível em: < <https://acervodigital.ufpr.br/handle/1884/30211>>. Acesso em: 04 jul. 2019.

NAPOLEÃO, D. C. *et al.* Degradação do Contaminante Emergente Paracetamol Empregando Processos Oxidativos Avançados. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v. 19, n. 3, p. 725-734, 2015.

NOGUEIRA, R.F.P., OLIVEIRA, M.C., PATERLINI, W.C. Simple and fast spectrophotometric determination of H₂O₂ in photo-Fenton reactions using metavanadate, **Talanta**, v. 66, p. 86–91, 2005.

OLIVEIRA, D. P. *et al.* Exposição ambiental a desreguladores endócrinos: alterações na homeostase dos hormônios esteroidais e tireoideanos. **Revista Brasileira de Toxicologia**, v. 21, n. 1, p. 1-8, 2008.

OWEN, R.; JOBLING, S. The hidden cost of flexible fertility. **Nature**. v. 485, p.441, 2012.

PARSONS, S. A. **Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment**. London, UK: IWA Publishing, 2005.

PIMENTEL, Paulo Alexandre. **Estudo da variação temporal da presença de estrógenos em duas ETE do Estado de São Paulo**. 2014. 118 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Araraquara (SP), 2014. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/11449/110851>>. Acesso em: 18 nov. 2018.

PUSCH, Jéssica Maria Espurio. **Desenvolvimento de metodologia analítica para determinação de marcadores químicos de contaminação fecal em amostras de sedimento**. 2016. 88 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2016. Disponível em:<<https://repositorio.ufsc.br/xmlui/bitstream/handle/123456789/167917/340356.pdf?sequence=1&isAllowed=y>>. Acesso em: 27 ago. 2019.

REIS FILHO, R. W.; ARAÚJO, J. C. de.; VIEIRA, E. M. Hormônios sexuais estrógenos: contaminantes bioativos. **Quim. Nova**, v. 29, n. 4, p. 817-822, 2006.

REIS FILHO, R. W.; LUVIZOTTO-SANTOS, R.; VIEIRA, E. M. Poluentes Emergentes como Desreguladores Endócrinos. **J. Braz. Soc. Ecotoxicol.**, v. 2, n. 3, p. 283-288, 2007.

REYHANIAN, N. *et al.* 17 α -Ethinyl estradiol affects anxiety and shoaling behavior in adult male zebra fish (Danio rerio). **Science of the Total Environment**, v. 105, p. 41, 2011.

RICHARDSON, S. D.; TERNES, T. A. Water Analysis: Emerging Contaminants and Current Issues. **Analytical Chemistry**, v. 86, p. 2813-2848, 2014.

SANCHEZ, Delia Carolina Olmedo. **Desreguladores endócrinos na indução da vitelogenina em peixes nativos**. 2006. 71 f. Dissertação (Mestrado em Farmacologia) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006. Disponível em: <<https://acervodigital.ufpr.br/bitstream/handle/1884/20277/SANCHEZ%20DELIA.pdf?sequence=1&isAllowed=y>>. Acesso em: 15 dez. 2018.

SAUVÉ, S.; DESROSIERS, M. A review of what is an emerging contaminant. **Chemistry Central Journal**, v. 8, n. 1, p. 1-7, 2014.

SISTEMA NACIONAL DE SANEAMENTO (SNIS). **Diagnóstico dos serviços de água esgoto – 2016**. Brasília: SNSA/MCIDADES, 2018. Disponível em:<<http://www.snis.gov.br/diagnostico-agua-e-esgotos/diagnostico-ae-2016>>. Acesso em: 16 fev. 2019.

SODRÉ, F. F. *et al.* Ocorrência de Interferentes Endócrinos e Produtos Farmacêuticos em Águas Superficiais da Região de Campinas (SP, Brasil). **J. Braz. Soc. Ecotoxicol.**, v. 2, n. 2, 2007, 187-196. Disponível em:<https://www.researchgate.net/publication/250395500_Ocorrencia_de_Interferentes_Endocrinos_e_Produtos_Farmaceticos_em_Aguas_Superficiais_da_Regiao_de_Campinas_SP_Brasil>. Acesso em: 16 mar. 2019.

SOLOMONS, G.; FRYHLE, C. **Química orgânica**. 7 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002.

SOUZA, Neyliane Costa de. **Avaliação de micropoluentes emergentes em esgotos e águas superficiais**. 2011. 183 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza 2011. Disponível em: <

http://www.repositorio.ufc.br/bitstream/riufc/2148/1/2011_tese_ncsouza.pdf>. Acesso em: 16 nov. 2018.

STEFAN, Mihaela I. *In*: PARSONS, S. **Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment**. London, UK: IWA Publishing, 2005. cap. 2. p. 7-48.

TUHKANEN, Tuula A. *In*: PARSONS, S. **Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment**. London, UK: IWA Publishing, 2005. cap. 4. p. 86-110.

U.S. EPA. **Special Report on Environment Endocrine Disruption: An Effects Assessment and Analysis**. Fev. 1997. Disponível em: <
<https://nepis.epa.gov/Exe/ZyPDF.cgi/30004ZD3.PDF?Dockey=30004ZD3.PDF>>. Acesso em: 14 nov. 2018.